N° d'ordre 332 Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3°cycle)

DE CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

GERARD BERGERET

Etude et réalisation d'un microscope à émission de champ destiné à suivre l'adsorption des gaz par les métaux au niveau du plan cristallographique.

---

soutenue le 29 avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER président

R. UZAN

M. ABON examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0038

N° d'ordre 332

Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3ᵉcycle)

DE CHIMIE (CINETIQUE CHIMIQUE)

par

GERARD BERGERET

Etude et réalisation d'un microscope à émission de champ destiné à suivre l'adsorption des gaz par les métaux au niveau du plan cristallographique.

---

soutenue le 29 avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER président

R. UZAN

M. ABON examinateurs

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON 1

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice-Président : Mr C. BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : Mr le Pr J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : Mr le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U.E.R. de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : Mr le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : Mr J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S. à Villeurbanne.

Je remercie Monsieur le Professeur PRETTRE de m'avoir accueilli dans cet Institut et Monsieur IMELIK, Directeur de l'Institut, de m'avoir permis de poursuivre ce travail.

C'est sous la responsabilité scientifique de Monsieur le Professeur TEICHNER que j'ai pu réaliser ces travaux, qu'il en soit remercié.

Je remercie Monsieur le Professeur UZAN d'avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire.

Je remercie la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour la bourse qui m'a été accordée, me permettant ainsi de terminer ce travail.

Je suis très heureux d'exprimer ma profonde et sincère reconnaissance à Monsieur ABON, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a fait bénéficier de son expérience et a ainsi considérablement facilité et guidé mon travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Madame TARDY, Chargée de Recherche au C.N.R.S., pour l'aide constante qu'elle m'a apportée.

Je veux aussi remercier les différents services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse; l'atelier de mécanique et en particulier Monsieur POMMERUEL qui a effectué les soudures sur les pièces en acier inoxydable du microscope; Messieurs JOURDAN, LARCHIER et MATRAY qui ont réalisé un certain nombre d'appareils électroniques indispensables; le service de microscopie électronique et en particulier Mesdames MUTIN et LECLERCQ pour les clichés de pointe d'émission de champ; Madame CHARROUD et Monsieur GRANGER pour la dactylographie et l'impression de ce mémoire.

Je ne peux oublier les utiles discussions que j'ai eues avec Messieurs PIQUET, ROUX et VU THIEN BINH du Laboratoire d'Emission Electronique du Département de Physique des Matériaux associé au C.N.R.S. de l'Université Claude-Bernard. Leurs conseils et leur aide notamment en matière de micro-soudures, de taille des pointes et de polissage électrolytique m'ont été très utiles. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Il m'est agréable de remercier Monsieur BERMOND et ses collègues du Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline associé au C.N.R.S. de l'Université de Provence car ils m'ont fait profiter de leur précieuse expérience.

Enfin que tous mes camarades de laboratoires trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE DU METAL 3

I -1-TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE ET POTENTIEL DE SURFACE DU METAL 3

I -1-a-Energie de Fermi 3

I -1-b-Potentiel électrochimique, potentiel chimique 3

I -1-c-Travail d'extraction électronique 4

I -1-d-Potentiel de surface 5

I -2-VARIATION DU TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE AVEC LES FACES CRISTALLOGRAPHIQUES 5

I -2-a- Interprétation qualitative de Smoluchowsky 5

I -2-b- Evaluation empirique quantitative du travail d'extraction 6

I -3-INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LE POTENTIEL DE SURFACE 7

CHAPITRE II - EMISSION DE CHAMP 9

II -1-MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP 9

II -1-a-Théorie de l'émission de champ 9

II -1-b-L'émetteur 11

II -1-c-L'image d'émission 11

II -1-d-Détermination du travail d'extraction électronique d'un plan cristallographique 12

II -2-APPLICATION DE LA MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP A L'ETUDE DE L'ADSORPTION 14

II -2-a-Méthode de la pente 14

II -2-b-Méthode du courant constant 14

II -2-c-Variation du facteur pré-exponentiel lg A 15

II -2-d-Discussion 15

CHAPITRE III - APPAREILLAGE 17

III -1-LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE AU NIVEAU DU PLAN 17

III -1-a-Mesure de l'intensité lumineuse 17

III -1-b-Mesure directe du courant électronique avec un trou-sonde (probe-hole) 17

III -2-DESCRIPTION DU MICROSCOPE 18
III -2-a-Introduction 18
III -2-b-Le porte-pointe 19
III -2-c-L'ensemble de collection des électrons 19
III -2-d-Le corps du microscope 19
III -2-e-Traitements de surface 20
III -2-f-L'écran fluorescent 20
III -3-APPAREILLAGE ANNEXE 21
III -3-a-Introduction 21
III -3-b-Appareillage de vide primaire 21
III -3-c-Appareillage d'ultra-vide, analyseur de gaz 21
III -3-d-La rampe à gaz 22
III -4-APPAREILS DE MESURE 22
III -4-a-Mesure de la pression 22
III -4-b-Mesure de la très haute tension 23
III -4-c-Mesure du courant d'émission électronique 23
III -4-d-Photographie de l'image d'émission 23

CHAPITRE IV - MISE EN OEUVRE DE L'APPAREILLAGE 25
IV -1-MONTAGE ET AIGUISAGE DE LA POINTE 25
IV -1-a-Montage de la pointe 25
IV -1-b-Aiguisage de la pointe 25
IV -1-c-Montage de l'embase sur le porte-pointe 26
IV -1-d-Décarburation de la pointe 27
IV -2-MESURE DE LA TEMPERATURE DE LA POINTE 27
IV -3-OBTENTION ET CONTROLE DE L'ULTRA-VIDE 28
IV -3-a-Obtention de l'ultra-vide 28
IV -3-b-Composition de la phase gazeuse au vide limite 29
IV -4-COURBES CARACTERISTIQUES DU MICROSCOPE 30
IV -4-a-Introduction 30
IV -4-b-Haute tension sur l'écran et le cylindre 30
IV -4-c-Haute tension sur la pointe 31
IV -4-c-1-Intensité du courant collecté en fonction du potentiel de la grille V_g 31
IV -4-c-2-Intensité du courant collecté en fonction du potentiel de l'écran V_E 32
IV -4-c-3-Conclusion 33

CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX 35

V -1-TRAVAIL D'EXTRACTION DU MOLYBDENE DECONTAMINE 35

V -1-a-Conditions expérimentales 35

V -1-b-Calculs 36

V -1-c-Plans (211) 36

V -1-d-Travail d'extraction de différents plans 37

V -2-VARIATION DU TRAVAIL D'EXTRACTION AVEC L'ADSORPTION DES GAZ 41

V -2-a-Variation du travail d'extraction à saturation complète 41

V -2-b-Variation du travail d'extraction du plan (111) pendant la saturation par le gaz résiduel à 300 K 45

RESUME ET CONCLUSION 47

BIBLIOGRAPHIE 49

INTRODUCTION

Les processus élémentaires intervenant à l'interface métal-gaz lors de l'interaction d'un gaz avec un métal (1, 2) sont d'importance considérable en catalyse hétérogène. C'est, en effet, cette étape qui précède et oriente la réaction catalytique.

Les surfaces métalliques présentent une très grande réactivité vis-à-vis des gaz. Au laboratoire, il n'est généralement pas possible d'obtenir sous vide une surface métallique décontaminée de grande étendue pour un échantillon massif. L'emploi de l'ultra-vide et de procédés de décontamination énergiques implique des masses métalliques faibles, ce qui interdit une détermination directe, par les méthodes volumétriques par exemple, de la quantité de gaz fixé par le métal. Il faut recourir à des méthodes indirectes d'études de l'adsorption, basées sur les variations, induites par la chimisorption, des propriétés physiques du métal (3). Ces méthodes ont l'avantage de présenter une excellente sensibilité.

Elles peuvent être classées en deux groupes: les méthodes dynamiques et les méthodes statiques, selon qu'elles font intervenir ou non un flux électronique. Les méthodes statiques, telles que celle du condensateur ou celle de Kelvin-Zisman posent des problèmes très délicats d'ordre expérimental (4) (choix de l'électrode de référence entre autres). Dans les méthodes dynamiques, les électrons peuvent être émis sous l'influence soit de la température (émission thermo-électronique) soit d'un faisceau lumineux (émission photo-électrique), soit d'un bombardement électronique ou ionique, soit d'un champ électrique (émission de champ) (5).

L'émission de champ présente plusieurs avantages (6). Dans le cas d'un échantillon en métal réfractaire tel que le molybdène ou le tungstène, la surface peut être facilement décontaminée par chauffage et le contrôle de son état se fait par une simple observation de l'image d'émission électronique. Le travail d'extraction électronique peut être mesuré à température ambiante ou à une température plus basse et non pas à température élevée comme c'est nécessairement le cas de l'émission thermo-électronique. Tous les plans cristallographiques sont accessibles sur un même échantillon (7). Pour l'étude des variations du travail d'extraction électronique au niveau du plan cristallographique, il est nécessaire dans toutes les autres méthodes de disposer d'autant de monocristaux que de plans

à étudier. Par contre, en microscopie à émission de champ (8), l'adsorbat est constitué par l'extrémité monocristalline d'une pointe métallique très fine d'un rayon de l'ordre de 1000 à 3000 Å. Plusieurs plans cristallographiques d'indices (h, k, l) différents affleurent à la surface de cette pointe, qui est obtenue par simple aiguisage électrolytique d'un fil ordinaire polycristallin. Un autre avantage de l'émission de champ réside dans le fait que le plan cristallographique étudié est presque parfait. D'un diamètre de 100 Å environ, il ne présente qu'un minimum d'imperfections superficielles macroscopiques telles que marches, dislocations, superstructure...

Le courant électronique, émis sous l'influence d'un champ électrique intense, est très sensible à la nature et à la concentration superficielle de la couche adsorbée. L'anisotropie de la densité du courant électronique, qui se traduit par une image d'émission caractéristique, résulte des valeurs différentes du travail d'extraction suivant les plans cristallographiques. Les études d'adsorption de gaz, notamment celles effectuées dans ce laboratoire (9), montrent que le recouvrement de la pointe par l'adsorbat modifie l'image d'émission. Cette observation traduit le caractère de spécificité cristallographique de l'adsorption (10).

Le microscope existant au laboratoire ne permet d'effectuer que des mesures moyennes du travail d'extraction sur l'ensemble des différents plans situés sur l'extrémité émissive de la pointe (11). L'appareillage que nous avons réalisé a été conçu de façon à pouvoir mesurer le courant d'émission électronique émis par chaque plan cristallographique et ainsi étudier l'adsorption des gaz au niveau du plan.

Dans les deux premiers chapitres sont exposés des rappels théoriques concernant le métal, puis, la théorie de l'émission de champ et son application à l'adsorption des gaz sur le métal sont brièvement développées. L'appareillage est décrit dans le troisième chapitre. Dans le quatrième chapitre sont relatées les différentes expériences de mise au point. Les valeurs du travail d'extraction électronique du molybdène suivant les plans cristallographiques et l'influence de l'adsorption des gaz sur les plans font l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE I

TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE DU METAL

Ce chapitre est consacré tout d'abord à un rappel succint de certaines notions de base relatives au travail d'extraction électronique du métal. La relation entre la nature de la face cristallographique et la valeur du travail d'extraction est développée un peu plus en détail. En dernier lieu, sont étudiées les modifications du travail d'extraction électronique du métal dues à l'adsorption d'un gaz.

I - 1 -TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE ET POTENTIEL DE SURFACE DU METAL

I -1-a - Energie de Fermi

Un métal est caractérisé par le fait qu'il contient des électrons quasi libres, généralement un ou deux électrons périphériques de chaque atome. Les électrons, dans un cristal, sont répartis en bandes d'énergies différentes, séparées par des bandes interdites. Dans la plupart des cas, la bande de conduction, partiellement remplie, est seule considérée. Le plus haut niveau énergétique dans cette bande de conduction, rempli à 0° K, est appelé niveau de Fermi. Il y a très peu d'électrons occupant des niveaux supérieurs au niveau de Fermi à température ordinaire. De plus, le nombre d'électrons occupant le niveau de Fermi ou des niveaux immédiatement inférieurs est très élevé, de sorte que l'énergie du niveau de Fermi E_F est très proche de l'énergie moyenne du gaz électronique. La distribution de Fermi-Dirac détermine la probabilité $P(\varepsilon)$ qu'un électron occupe l'état d'énergie ε:

$$P(\varepsilon) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - E_F}{kT}\right)\right]^{-1} \qquad (1)$$

I -1-b - Potentiel électrochimique, potentiel chimique

Une phase, gazeuse ou solide, contenant des électrons peut toujours être décrite thermodynamiquement par le potentiel électrochimique de ses électrons [12]. Pour une phase isolée de volume V contenant n électrons, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ est défini par

$$\bar{\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,\,V} \qquad (2)$$

où $F = E - T_S$ représente l'énergie libre d'Helmholtz à la température T, E l'énergie totale et S l'entropie de la phase considérée. D'après cette définition, le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ représente aussi le travail nécessaire pour amener un électron de l'infini (où il a par définition une énergie nulle) et l'ajouter de façon isotherme et isochore à la phase considérée.

Tout changement ΔU du potentiel électrostatique interne U_{int} d'une phase à laquelle des électrons ont été ajoutés, modifie $\bar{\mu}$ d'une quantité égale à $-e\,\Delta U$. Le potentiel électrostatique interne U_{int} peut aussi être modifié, par exemple, par des charges extérieures mobiles. Il est donc clair que $\bar{\mu}$ dépend aussi bien des conditions superficielles et extérieures que de l'état interne.

Cependant, il est possible de définir une quantité μ_{int}, potentiel chimique interne, ne dépendant que des conditions internes de la phase considérée:

$$\mu_{int} = \bar{\mu} + e\,U_{int} \qquad (3)$$

D'autre part, il faut noter que les thermodynamiques classique et statistiques montrent que le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ est identique à l'énergie du niveau de Fermi E_F.

I -1-c Travail d'extraction électronique

Soit une surface métallique à 0° K, dans le vide. Le travail nécessaire pour éloigner un électron situé sur le niveau de Fermi vers un point à l'infini où n'existe aucun champ électrique est appelé travail d'extraction électronique Φ.

Selon la thermodynamique, le travail d'extraction électronique est donné par la différence entre le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ des électrons à l'intérieur du métal et l'énergie potentielle électrostatique $(-eU_{ext})$ de l'électron à l'extérieur de la surface dans le vide.

$$\Phi = -U_{ext} - (\bar{\mu}/e) = -(U_{ext} - U_{int}) - (\mu_{int}/e) \qquad (4)$$

Le travail d'extraction comprend donc deux termes: le travail d'extraction électronique "interne" (μ_{int}/e) et le potentiel de surface X:

$$X = (U_{ext} - U_{int}) \qquad (5)$$

Comme il a été vu précédemment, le potentiel chimique interne μ_{int} est une propriété massique, caractéristique d'un métal donné et indépendante de la

structure de la surface. Le potentiel chimique μ_{int} pour un métal comme le molybdène, ne varie qu'avec la température d'environ 0,01 eV par 300°K (13).

I -1-d - Potentiel de surface

Le potentiel de surface X est la différence de potentiel existant entre l'extérieur et l'intérieur d'un conducteur. Un électron franchissant la frontière de la phase doit donc surmonter cette barrière de potentiel. Le potentiel de surface résulte de la couche dipôlaire existant sur une surface métallique, même parfaitement propre, du fait de la répartition asymétrique du gaz électronique autour des atomes superficiels (12).

La valeur du potentiel de surface est donnée par:

$$X = 4 \Pi M_t \qquad (6)$$

où M_t est le moment dipôlaire total par unité de surface (3). Le potentiel de surface dépend de la structure interne et de l'arrangement des atomes de la surface, de sorte que, pour un même cristal métallique il y a différentes valeurs de X pour chaque type de plans cristallographiques. De plus, le potentiel de surface est très sensible à la régularité de la surface à l'échelle atomique (lacunes atomiques, adatomes métalliques, défauts d'empilement, dislocation du réseau, ...).

Du point de vue du travail électronique [équation (4)], le métal se présente donc comme une juxtaposition de plages de travail d'extraction électronique Φ différent, ne se comportant pas de la même façon dans le cas d'une émission électronique. C'est ainsi que l'image obtenue par microscopie à émission de champ représente la répartition des valeurs de Φ sur l'aire émissive hémisphérique de la pointe.

I -2- VARIATION DE LA VALEUR DU TRAVAIL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE AVEC LES FACES CRISTALLOGRAPHIQUES.

I -2-a - Interprétation qualitative de Smoluchowsky.

Smoluchowsky (14) a donné une interprétation qualitative des variations du potentiel de surface, et donc du travail d'extraction, suivant les plans cristallographiques.

A chaque atome peut être associé un polyèdre, l'atome étant au centre du polyèdre. Si la distribution de la densité électronique à l'intérieur des polyèdres des atomes superficiels était identique à celle des atomes internes, il n'y aurait pas alors de couche dipôlaire superficielle (fi-

gure 1 -A-). La mécanique quantique montre qu'il y a une redistribution du nuage électronique à la surface du métal de manière à réduire l'énergie cinétique des électrons (figure 1 -B-). Cela peut se faire de deux façons opposées et contradictoires.

i) l'expansion de charge négative dans l'espace libre donne naissance, par déficience électronique, à une charge positive à l'intérieur des polyèdres superficiels. La couche dipôlaire ainsi orientée s'oppose à la sortie des électrons du métal. Ce premier effet que Smoluchowsky appelle "spreading" (expansion) conduit donc à une augmentation du travail d'extraction.

ii) Le deuxième effet qui intervient est le "lissage" (smoothing) en surface du nuage électronique du métal (figure 1 -D-). La charge électronique s'étend par les vallées entre les sommets formés par les atomes protubérants. Une charge positive apparait donc sur les sommets et une charge négative dans les vallées. La couche dipôlaire ainsi formée provoque une diminution du travail d'extraction électronique.

Le premier effet (d'expansion) sera prépondérant sur les plans lisses, peu rugueux à l'échelle atomique, c'est-à-dire sur les plans de densité atomique élevée: c'est le cas du plan (110) du molybdène par exemple (figure 2). A l'inverse, le deuxième effet (de lissage) sera plus important sur les plans rugueux de densité atomique faible comme le plan (111) (figure 2), par exemple, qui aura donc un travail d'extraction électronique plus faible.

Smoluchowsky classe les plans suivant leur travail d'extraction électronique. Celui-ci décroît avec la densité électronique superficielle suivant la séquence (110), (211), (100), (111). Le plan (211) diffère des trois autres parce qu'il contient des rangées d'atomes groupés, séparées par des intervalles importants (figure 2).

I -2-b - Evaluation empirique quantitative du travail d'extraction.

Steiner et Gyftopoulos (15) ont proposé une relation qui, bien qu'entièrement empirique, permet d'évaluer quantitativement les valeurs du travail d'extraction électronique suivant les plans cristallographiques (16).

L'électronégativité des atomes peut être reliée au potentiel électrostatique du noyau agissant sur l'électron de valence. Ce potentiel est de la forme Ze/r où Z est la charge nucléaire effective et r le rayon atomique. Un calcul approché de la constante d'écran montre que Z est proportionnel à (v + 1) où v représente le nombre d'électrons de valence. En portant (v + 1)/r

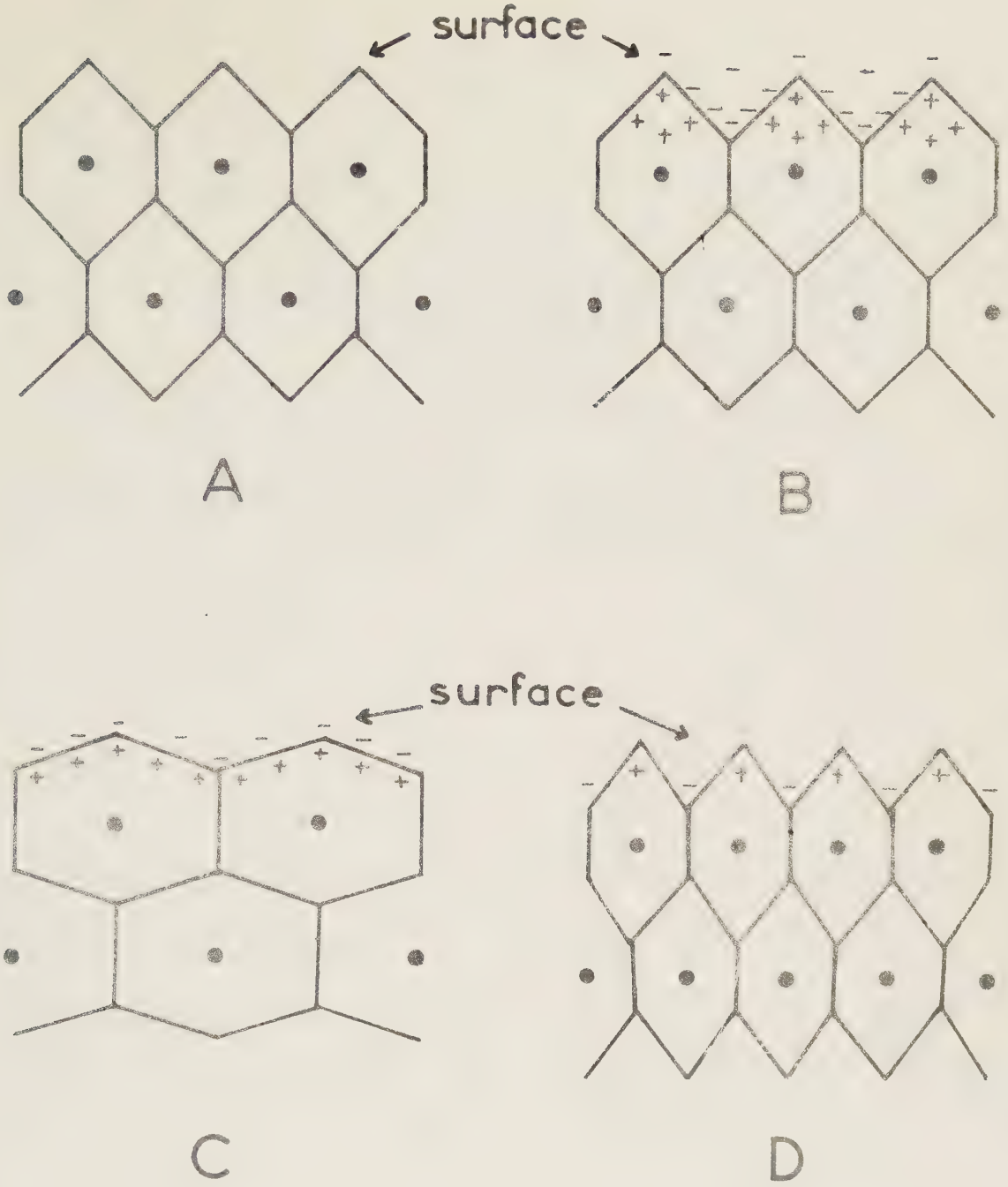


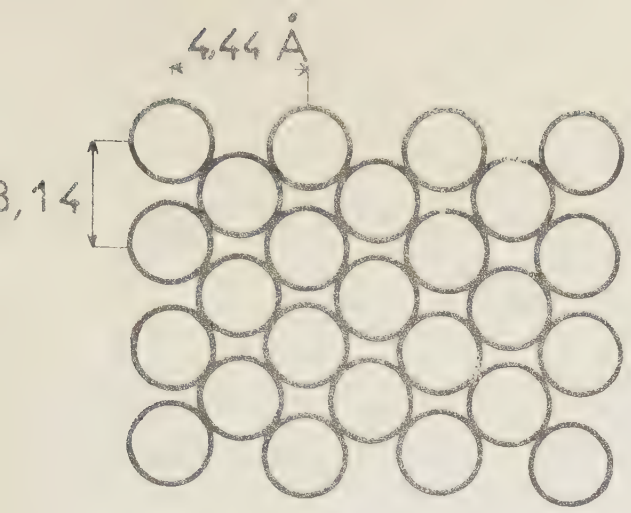
Fig. 1 – Couche dipolaire superficielle.

A – Effet de surface inexistant.

B – Couche dipolaire réelle.

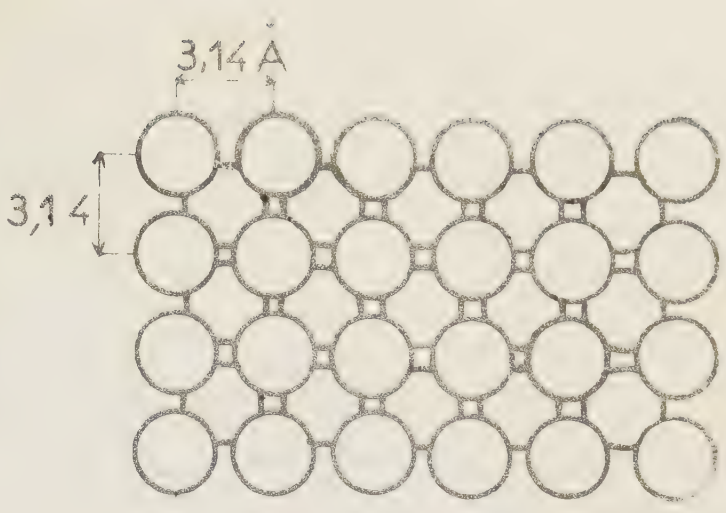
C – Dépassement (spreading)

D – Lissage (smoothing)



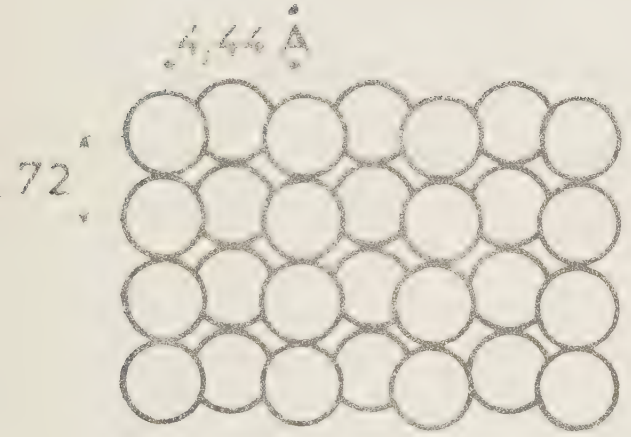
(110)

$d = 14,3.10^{14}$ at.cm^{-2}



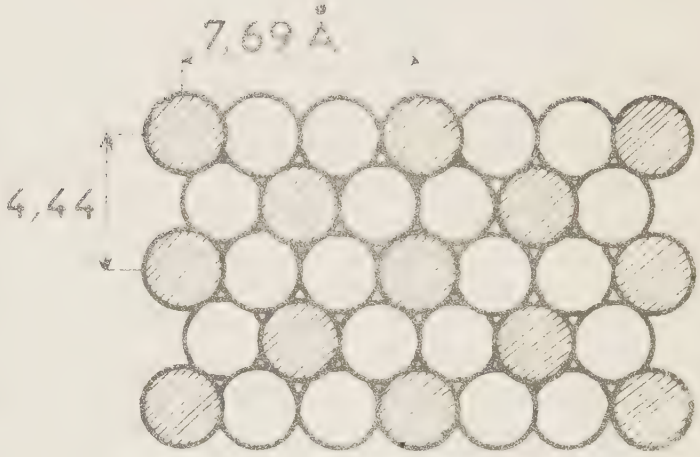
(100)

$d = 10,1.10^{14}$ at.cm^{-2}



(211)

$d = 8,28.10^{14}$ at.cm^{-2}



(111)

$d = 5,86.10^{14}$ at.cm^{-2}

Fig. 2 – Structure atomique superficielle des plans (110), (100), (211), (111) du Molybdène.

en fonction des valeurs de l'électronégativité de Pauling x_P la relation suivante peut être établie:

$$x_P = 0,31\ (v + 1)/r + 0,50 \qquad (7)$$

D'après Mulliken, l'électronégativité peut aussi être définie comme la moyenne du potentiel d'ionisation I et de l'affinité électronique A.

$$x = (I + A)\ /2 \qquad (8)$$

Cette électronégativité de Mulliken est reliée à l'électronégativité de Pauling par la relation $x = 3,15\ x_P$. Pour un métal, I et A sont tous deux égaux au travail d'extraction électronique Φ car un électron peut être enlevé ou ajouté au niveau de Fermi avec une même énergie de Φ eV. Le travail d'extraction électronique Φ d'un métal est donc identique à son électronégativité x et est représenté par;

$$\Phi = 0,98\ (v + 1)\ /r + 1,57 \qquad (9)$$

Le travail d'extraction électronique Φ_{hkl} d'un plan (hkl) d'un métal s'écrit de la même façon:

$$\Phi_{hkl} = 0,98\ (v_s + 1)\ /r_m + 1,57 \qquad (9bis)$$

où r_m est le rayon effectif des atomes superficiels. La valence des atomes superficiels v_s est une somme de nombres fractionnaires tenant compte des liaisons de chaque atome superficiel avec ses voisins les plus proches de premier et deuxième rang. Les nombres sont calculés à partir des valeurs tabulées des valences et des distances inter-atomiques dans la masse du métal.

Les valeurs de Φ ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les valeurs de Φ_{hkl} pour les plans (110), (211), (100) et (111) du tungstène et du molybdène rejoignent bien les prévisions théoriques de Smoluchowsky.

I -3 - Influence de l'adsorption sur le potentiel de surface.

La variation du potentiel de surface dûe à l'adsorption s'explique par l'influence de l'adsorbat sur la structure dipôlaire inhérente à la

surface. Une hypothèse est avancée selon laquelle chaque particule adsorbée est assimilée à un dipôle normal à la surface et l'ensemble des dipôles est considéré comme une couche dipôlaire (3). Au cours de l'adsorption, le potentiel de surface passe donc, d'après les lois de l'électrostatique, de la valeur X à $X \pm 4\,\Pi NM$ où N est le nombre de particules adsorbées par unité de surface et M le moment dipôlaire associé à chaque particule. Comme le potentiel chimique interne μ_{int} reste constant, le travail d'extraction Φ subit une variation opposée à celle du potentiel de surface X [équation (4)].

$$\Delta\Phi = -\Delta X = \pm 4\,\Pi.N.M. \qquad (10)$$

Si l'adsorption d'un gaz provoque un déplacement électronique en direction du gaz adsorbé, la couche dipôlaire formée par les molécules de gaz est orientée avec le signe moins vers l'extérieur (couche électronégative) et le travail d'extraction Φ augmente de $4\,\Pi NM$.

Les méthodes, basées sur l'émission de champ, l'émission photo-électrique ou l'émission thermo-électronique permettent de déterminer les variations du travail d'extraction électronique Φ et peuvent donc être utilisées à l'étude indirecte de l'adsorption puisque $\Delta\Phi$ est proportionnel au nombre de particules adsorbées. Le nombre de particules adsorbées N peut s'écrire $N = \vartheta N_S$ où N_S représente le nombre total de sites d'adsorption et ϑ le recouvrement. L'équation (10) permet alors d'écrire :

$$\vartheta / \vartheta_{max} = \Delta\Phi / \Delta\Phi_{max} \qquad (11)$$

Cette équation suppose cependant que le moment dipôlaire associé à chaque particule ne change pas en fonction du recouvrement (effet négligeable de dépolarisation mutuelle des dipôles).

CHAPITRE II

EMISSION DE CHAMP

Dans la première partie de ce chapitre est développée la théorie de l'émission de champ. L'application de la microscopie à émission de champ à l'étude de l'adsorption des gaz sur les métaux occupe la deuxième partie. Dans le dernier paragraphe est montré l'intérêt de suivre l'adsorption au niveau d'un plan cristallographique donné.

II -1- MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP

II -1-a Théorie de l'émission de champ

L'émission d'électrons à partir de la surface d'un métal, dans le vide, sous la seule action d'un champ électrique élevé, constitue l'émission de champ (5).

Un électron ne peut être facilement arraché d'une surface métallique car il est retenu par une charge positive, égale à lui-même. L'électron peut vaincre cette barrière de potentiel grâce à un apport d'énergie extérieure (cas des émissions photo-électriques et thermo-électroniques). En présence d'un champ électrique (figure 3), la hauteur de la barrière de potentiel est abaissée et l'épaisseur de cette barrière de potentiel d'infinie devient finie. Les électrons ont alors une certaine probabilité de passer à travers cette barrière de potentiel qui prend, du fait du champ électrique, une forme quasi triangulaire (17).

En présence d'un champ électrique F, l'énergie potentielle V(x) d'un électron situé à une distance x de la surface s'écrit:

$$V(x) = -e^2/4x - eFx \qquad (12)$$

La composante E_x de l'énergie totale de l'électron suivant la direction x est

$$E_{(x)} = P_x^2/2m_e + V(x) \qquad (13)$$

où P_x est le moment cinétique de l'électron suivant la direction x et m_e la masse de l'électron.

La distribution énergétique de Fermi-Dirac donne le nombre d'électrons $N(E_x)\, d\, E_x$ ayant une énergie comprise entre E_x et $E_x + d\, E_x$.

La probabilité $D\,(E_x)$ de passage d'un électron à travers la barrière de potentiel est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger avec l'énergie potentielle V(x) par la méthode d'approximation W.K.B. [17]. Le nombre d'électrons ayant une énergie comprise entre E_x et $E_x + d\, E_x$ et ayant traversé la barrière de potentiel s'écrit donc :

$$D\,(E_x)\; N\,(E_x)\; d\, E_x \tag{14}$$

La densité J de courant électronique s'obtient en intégrant sur toutes les valeurs de E_x

$$J = e\int_{E_p}^{\infty} D\,(E_x)\; N\,(E_x)\; d\, E_x \tag{15}$$

où E_p représente l'énergie (potentielle) de l'électron à l'intérieur du métal. L'équation (15) conduit finalement à l'équation de FOWLER-NORDHEIM (F.N.) [18].

$$J = \frac{e^3}{8\Pi h t^2_{(y)}}\;\frac{F^2}{\Phi}\;\exp\left[-\frac{4(2m_e)^{1/2}}{3\,\hbar e}\;\frac{\Phi^{3/2}}{F}\;f(y)\right] \tag{16}$$

Dans cette équation:

J = densité du courant électronique

e = charge de l'électron

m_e = masse de l'électron

$\hbar = h/2\Pi$ constante de Planck

F = champ électrique

Φ = travail d'extraction électronique du métal

t(y) et f(y) sont des fonctions de la variable

$$y = (e^3F)^{1/2}/\Phi \tag{17}$$

Numériquement, l'équation (16) s'écrit :

$$J = 1{,}54.10^{-6}\;\frac{F^2}{\Phi t^2(y)}\;\exp\left[-\,6{,}83.10^{7}\;\frac{\Phi^{3/2}}{F}\;f(y)\right] \tag{18}$$

avec $y = 3{,}79.10^{-4}\; F^{1/2}/\Phi$ (19)

en exprimant J en A cm^{-2}, F en V cm^{-1} et Φ en eV.

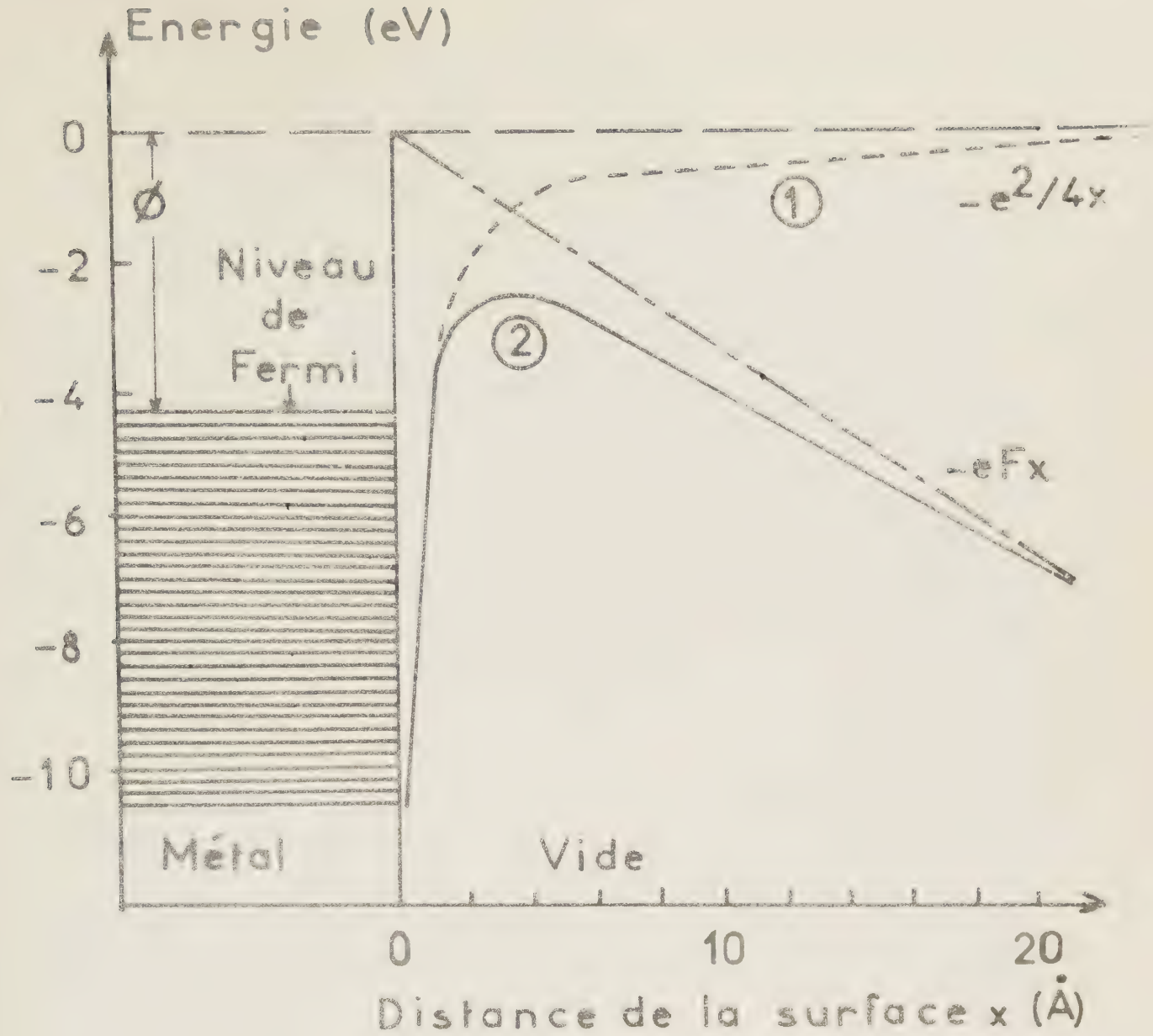


Fig 3 - Barrière de potentiel existant à la surface d'un métal (molybdène)

① ---- sans champ électrique appliqué.
② —— avec un champ électrique appliqué F.

Les fonctions t(y) et f(y) sont pratiquement constantes et ont été tabulées par Van Oostrom [17].

Cette équation montre qu'une émission électronique appréciable demande un champ électrique de l'ordre de 3.10^7 V.cm^{-1}.

II -1-b L'émetteur

Pour obtenir un champ électrique élevé, l'émetteur cathodique est constitué par une pointe métallique très fine. Le champ électrique F à la surface de l'extrémité de la pointe s'écrit:

$$F = \beta V \qquad (20)$$

où V est la différence de potentiel entre la pointe cathodique et l'anode, et β un facteur de proportionnalité qui dépend essentiellement de la géométrie des diverses électrodes et du rayon de courbure à l'extrémité de la pointe. L'aire émissive a est définie par l'équation :

$$J = I/a \qquad (21)$$

où I est l'intensité du courant électronique d'émission et J la densité de courant.

II -1-c L'image d'émission

Les électrons, émis par la pointe, sont recueillis sur un écran fluorescent conducteur et forment une image très agrandie de l'aire émissive. Le grossissement est d'environ 10^5 à 10^6.

La figure 4 montre l'image d'une pointe de molybdène décontaminée sous vide. L'extrémité de la pointe est monocristalline du fait de ses faibles dimensions (de l'ordre de 1000 Å) par rapport aux grains constituant le fil. L'indexation cristallographique de l'image (figure 5) est basée sur les symétries du cristal; (le molybdène cristallise dans le système cubique centré). Le procédé de fabrication par étirement des fils de molybdène à partir desquels les pointes sont taillées a pour conséquence une orientation axiale préférentielle selon la direction (110). Seuls les plans à forte densité atomique, de faibles indices cristallographiques, sont représentés par des facettes planes d'une certaine étendue sur la pointe émissive, par suite du recuit sous vide.

Il a été indiqué que le travail d'extraction électronique Φ d'un métal varie suivant les plans cristallographiques. L'équation de F.N. (équation 16) montre que la densité de courant électronique J ne dépend que du travail d'extraction électronique Φ à champ électrique F constant. L'image d'émission sur

l'écran représente donc la distribution des valeurs du travail d'extraction électronique Φ sur l'aire émissive suivant les plans cristallographiques. Les plans (110), (211), et (100) apparaissent sur l'image sous l'aspect de taches sombres, car ce sont des plans de travail d'extraction électronique élevé. Par contre, les plans (111), (210), (310), représentés par des taches claires ont un travail d'extraction électronique plus faible.

II -1-d Détermination du travail d'extraction électronique d'un plan cristallographique.

L'équation de F.N. (équation 18) est utilisée expérimentalement sous la forme simplifiée:

$$I = AV^2 \exp (- B\Phi^{3/2}/V) \qquad (22)$$

ou $$\lg(I/V^2) = \lg A - B\Phi^{3/2}/V \qquad (23)$$

avec $$A = 1{,}54.10^{-6} \frac{\beta^2 a}{t^2(y)\Phi} \qquad (24)$$

$$B = 6{,}83.10^{7} f(y)/\beta \qquad (25)$$

Les équations (20) et (21) permettent de remplacer le champ électrique F par βV et la densité de courant J par I/a.

v(y) et f(y) sont des fonctions de $y = 3{,}79.10^{-4} (\beta V)^{1/2}/\Phi$ (26)

Les quantités I - intensité du courant électronique - et V -différence de potentiel entre la pointe (cathode) et l'écran (anode) - sont directement mesurables.

La pente m en chaque point de la courbe $\lg(I/V^2) = f(V^{-1})$ s'écrit:

$$m = \frac{d\left[\lg (I/V^2)\right]}{d (V^{-1})} = -2{,}96.10^{7} \Phi^{3/2} s(y)/\beta \qquad (27)$$

s(y) étant une fonction très lentement variable dont la valeur est comprise entre 0,91 et 0,97 [17]. La pente m ainsi définie suppose que Φ, β et a sont indépendants de la tension V, ce qui est le cas général. La pente m est donc pratiquement constante et la courbe $\lg (I/V^2) = f (V^{-1})$ est une droite (droite de F.N.).

La pente moyenne $\bar{m}$ relative au courant électronique total I_{total}, émis par l'ensemble des plans situés sur l'extrémité émissive de la pointe est définie par :

$$\bar{m} = -2{,}96.10^{7} \bar{\Phi}^{3/2} \bar{s}(y)/\bar{\beta} \qquad (28)$$

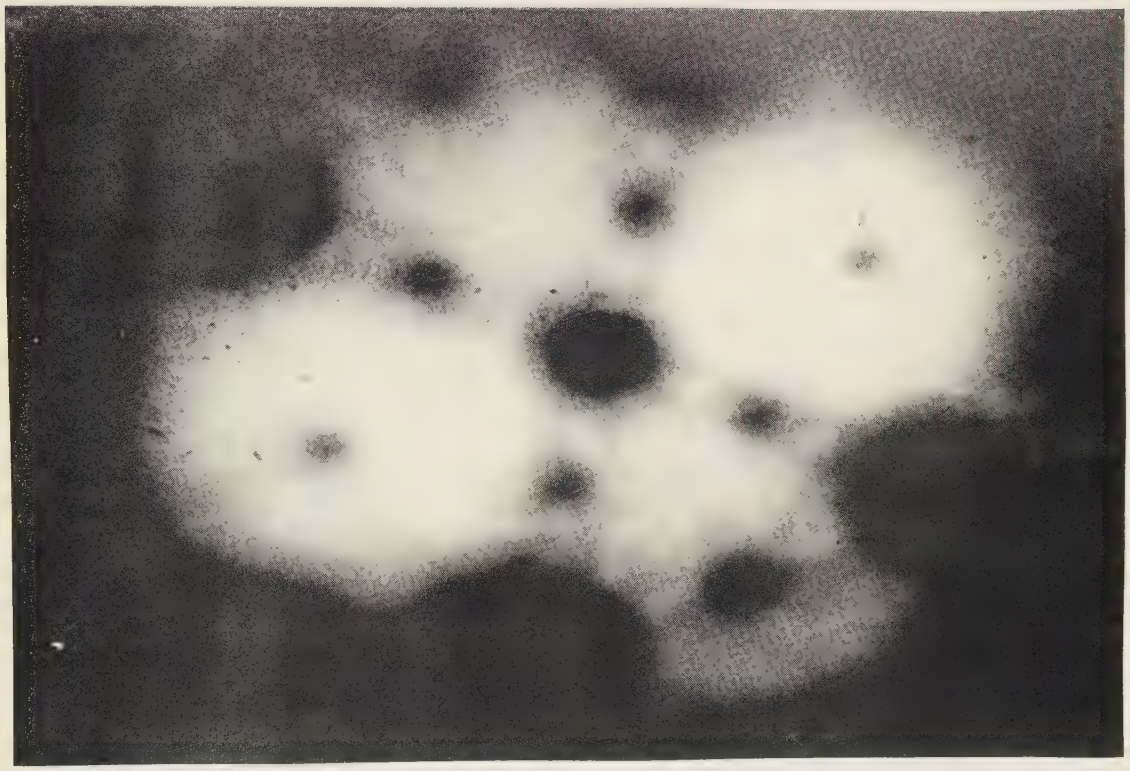


Figure 4 - Image d'émission électronique d'une pointe de molybdène décontaminée sous ultra-vide.

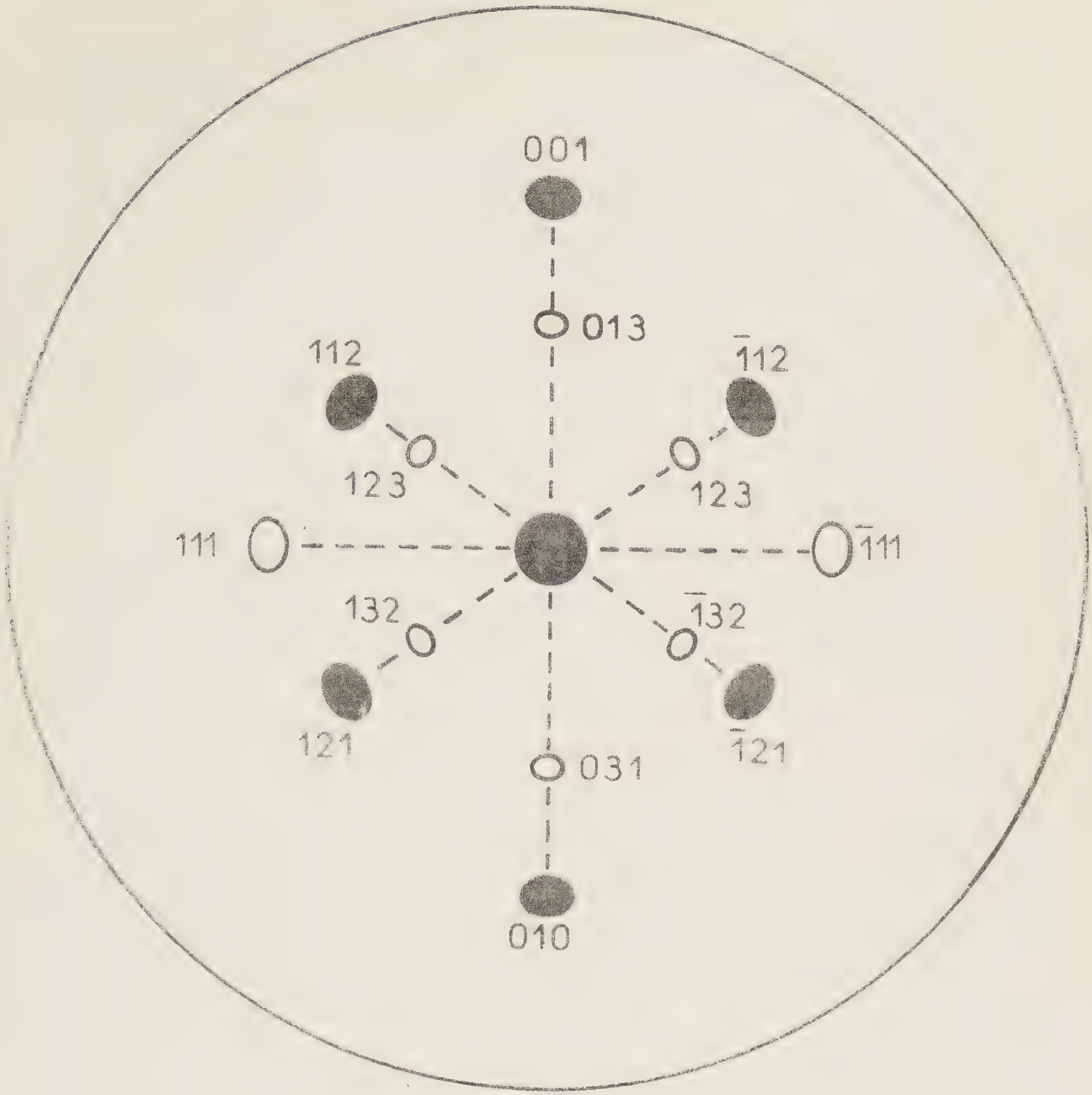


Fig 5 – Projection orthographique de l'extrémité hémisphérique d'un cristal cubique centré orienté selon la direction [110].

$\bar{m}$, $\bar{\Phi}$, $\bar{s}(y)$ et $\bar{\beta}$ étant relatifs à l'ensemble des plans de la pointe.

Il est très difficile de calculer $\bar{\Phi}$ de façon absolue car cela suppose la connaissance de $\bar{\beta}$ - facteur qui dépend de la géométrie de la pointe et du microscope. En général, la valeur du travail d'extraction électronique moyen $\bar{\Phi}$ du métal est supposée connue à partir d'autres méthodes (émission thermo-électronique), ce qui permet de calculer $\bar{\beta}$.

Pour le courant électronique local, I_{hkl} issu d'un plan (hkl) donné de la pointe, la pente m_{hkl} de la droite de F.N. s'écrit:

$$m_{hkl} = -2{,}96.10^{7}\ \Phi_{hkl}^{3/2}\ s(y)_{hkl}\ /\beta_{hkl} \qquad (29)$$

la comparaison des équations 28 et 29 permet d'écrire:

$$m_{hkl}/\bar{m} = (\Phi_{hkl}/\bar{\Phi})^{3/2}\ \ (\bar{\beta}/\beta_{hkl})\ \ s_{hkl}(y)/\bar{s}(y) \qquad (30)$$

Le rapport $s_{hkl}/\bar{s}$ est toujours très voisin de l'unité. En première approximation, le champ électrique sur l'ensemble de l'aire émissive de la pointe peut être considéré comme constant (β constant). Le travail d'extraction électronique Φ_{hkl} du plan (hkl) est alors égal à :

$$\Phi_{hkl} = \bar{\Phi}\ (m_{hkl}/\bar{m})^{2/3} \qquad (31)$$

En fait, le champ électrique local décroît sur l'extrémité hémisphérique de la pointe, à partir du sommet de la calotte émissive. Différents auteurs[19,20] ont fait intervenir cette décroissance dans le rapport $(\bar{\beta}/\beta_{hkl})$ pour calculer un travail d'extraction Φ_{hkl} plus exact. Muller [6] et Young et Clark [21] ont effectué des corrections supplémentaires pour les plans (110) et (112). Ces deux plans, en effet, se présentent sous forme de facettes beaucoup plus étendues que les autres plans après recuit sous vide, ce qui provoque localement une diminution du champ électrique. Toutes ces corrections sont relativement peu importantes en valeur absolue. Il faut noter que la valeur exacte de Φ_{hkl} dépend aussi de la valeur de $\bar{\Phi}$ qui n'est pas connue avec toute la précision souhaitable. La mesure de Φ_{hkl} est donc relative.

Notre but étant de suivre les variations, provoquées par l'adsorption, du travail d'extraction sur un plan donné et non pas de calculer la valeur absolue de ce travail d'extraction, nous ne ferons pas de correction sur Φ_{hkl} à l'instar de Van Oostrom[17] ou Holscher[22].

II-2- APPLICATION DE LA MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP A L'ETUDE DE L'ADSORPTION.

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'adsorption des gaz sur les métaux fait varier leur travail d'extraction électronique. La microscopie à émission de champ permet de calculer cette variation du travail d'extraction.

II-2-a Méthode de la pente.

Le coefficient de proportionnalité β entre le champ électrique et la différence de potentiel appliquée ne varie pas au cours de l'adsorption. Si Φ_o et m_o sont relatifs à la pointe décontaminée, Φ et m à la pointe recouverte de gaz adsorbé, l'équation (31) s'écrit dans ce cas:

$$\Phi = \Phi_o \, (m/m_o)^{2/3} \qquad (32)$$

La variation du travail d'extraction $\Delta\Phi$ provoquée par l'adsorption s'écrit alors :

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_o = \Phi_o \left[(m/m_o)^{2/3} - 1 \right] \qquad (33)$$

Une dizaine de couples de valeurs de l'intensité du courant électronique I et de la différence de potentiel appliquée V doit être mesurée pour tracer la droite de F.N. et obtenir ainsi la pente m ou m_o. Les mesures demandent un certain temps (une quinzaine de minutes au minimum) pendant lequel le travail d'extraction peut varier si l'adsorption est rapide. A moins de réduire le temps nécessaire à ces mesures (par exemple, en enregistrant I en fonction de V dans un intervalle de balayage ΔV), cette méthode est délicate à utiliser pour suivre la variation du travail d'extraction en fonction du recouvrement. Par contre, elle permet d'obtenir des valeurs théoriquement exactes de $\Delta\Phi$.

II-2-b Méthode du courant constant.

Une autre méthode permet de suivre les variations de Φ au cours de l'adsorption. Il faut faire varier la tension V de façon à maintenir le courant d'émission électronique I constant pendant toute l'adsorption. Cette méthode, développée par KLEIN [23] conduit à l'équation suivante:

$$\Delta\Phi = \Phi_o \left[(V/V_o)^{2/3} - 1 \right] \qquad (34)$$

Cette méthode est d'un emploi très commode, mais elle suppose que l'aire émissive a qui intervient dans le facteur préexponentiel lg A est constante. Ce n'est généralement pas le cas. Néanmoins, il est ainsi possible de suivre

approximativement la variation du travail d'extraction en fonction du recouvrement.

II-2-c Variation du facteur préexponentiel lg A.

Le terme lg A de l'équation (22) est défini comme l'ordonnée à l'origine de la droite $lg(I/V^2) = f(V^{-1})$. L'équation (24) montre que lg A est fonction de l'aire émissive a, du travail d'extraction Φ, du facteur de proportionnalité β entre le champ électrique et la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.

$$A = 1{,}54.10^{-6}\ \beta^2 a\ /\ \left[t^2(y)\ \Phi\right] \qquad (24)$$

Les variations de lg A lors de l'adsorption ont été expliquées jusqu'à ces dernières années par des variations de l'aire émissive [5]. Cependant, selon différents auteurs [17, 22, 24, 25, 26], d'autres causes peuvent être responsables des variations de lg A.

II-2-d Discussion.

La surface émissive, du point de vue du travail d'extraction électronique, se présente donc comme la juxtaposition de zones de Φ différents. La mesure du courant total I et de la différence de potentiel V conduit à une valeur moyenne $\bar{\Phi}$ du travail d'extraction. La variation moyenne de $\bar{\Phi}$ lors de l'adsorption n'a de signification que si l'anisotropie relative d'émission électronique suivant les plans reste inchangée lors de l'adsorption. En d'autres termes, la contribution à l'émission électronique de chaque région ne doit pas varier avant, pendant et après l'adsorption [9].

La figure 6A représente l'image d'émission électronique d'une pointe de molybdène décontaminée sous vide (4.10^{-10} torr). La figure 6B représente la même pointe après 15 minutes d'adsorption du gaz résiduel sous une pression de 4.10^{-10} torr. Les deux plans (100) ont disparu de l'image. Par contre, les quatre plans (211) sont devenus plus larges et plus sombres. Les plans (100) et (211) ont donc des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption et la variation du travail d'extraction n'est donc pas uniforme. La tache noire circulaire centrée sur le plan (111) (partie inférieure de l'image) est due à la présence d'un trou dans l'écran dont le rôle sera expliqué dans le chapitre suivant.

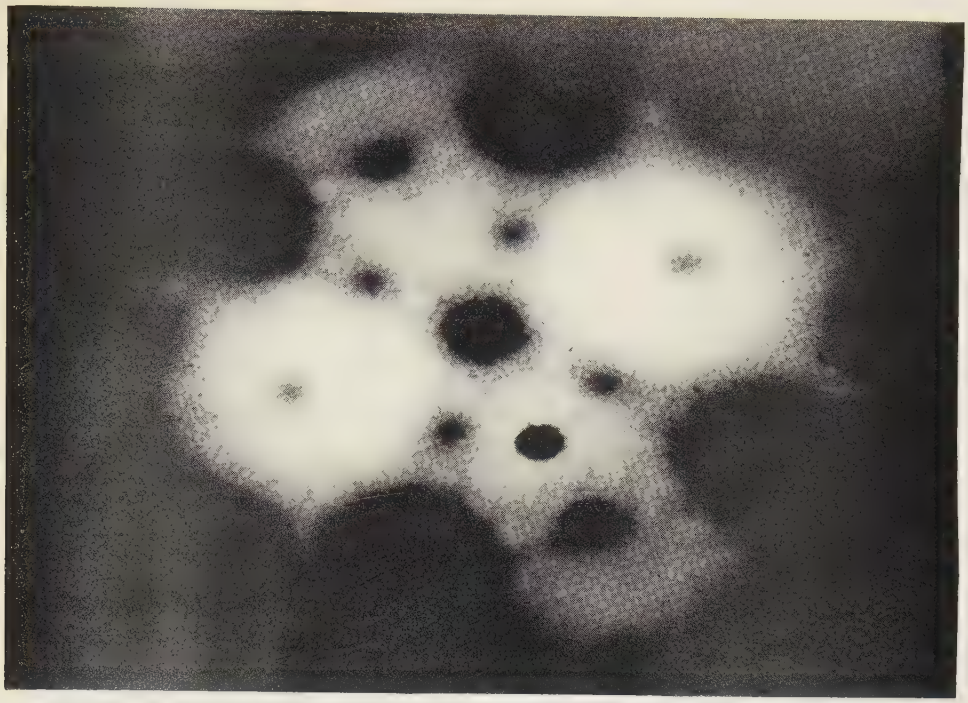
De plus, la variation de $\bar{\Phi}$ moyen ne concerne que les plans les plus émissifs, c'est-à-dire ceux de faibles valeurs de Φ (plans brillants). En effet, les plans sombres (de Φ plus élevé) ne contribuent que de façon pratique-

ment négligeable au courant électrique total si bien que la valeur de $\bar{\Phi}$ moyen est très voisine de celle des plans très émissifs.

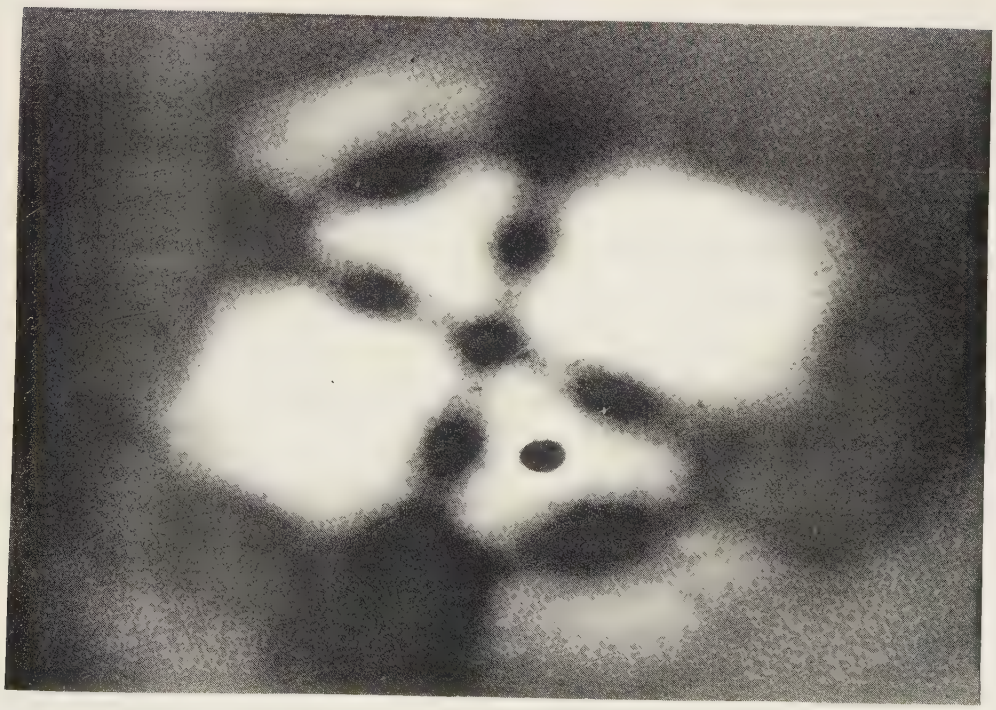
L'impossibilité de déduire des informations sur les plans sombres à partir des variations de $\bar{\Phi}$ moyen est particulièrement gênante dans la mesure où l'adsorption peut éventuellement se produire préférentiellement ou selon un processus différent sur ce type de plans.

Holscher [22], Van Oostrom [25], Delchar et Ehrlich [26], Hill et coll. [28] ont montré que l'adsorption de l'azote sur le tungstène provoque selon les plans une variation de Φ différente, non seulement en grandeur, mais aussi en signe.

La nécessité de suivre les variations de Φ induites par l'adsorption au niveau du plan cristallographique apparaît donc clairement.



A - Image de la pointe décontaminée.



B - Image de la pointe contaminée.

Figure 6 - Influence de l'adsorption des gaz.

CHAPITRE III

APPAREILLAGE

Pour suivre au niveau du plan cristallographique les variations du travail d'extraction électronique Φ induites par l'adsorption de gaz, il faut mesurer le courant électronique local issu de chacunes des faces à étudier. Les différentes méthodes possibles sont d'abord exposées, puis le microscope à émission de champ dit à "trou-sonde" (Probe-hole) qui a été construit au laboratoire dans le but d'effectuer de telles mesures, est décrit. L'appareillage annexe, notamment le groupe de pompage, permettant d'obtenir l'ultra-vide est exposé à la fin de ce chapitre.

III-1- LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE AU NIVEAU DU PLAN.

III-1-a Mesure de l'intensité lumineuse.

Nous avons vu (figure 4) que l'image d'émission représente sur l'écran fluorescent les différents plans cristallographiques situés sur l'extrémité de la pointe. Pour suivre les variations du travail d'extraction Φ au niveau du plan, la méthode, sans doute la plus évidente, consiste à mesurer par photométrie les variations de l'intensité lumineuse locale de l'écran. Cette technique a été effectivement utilisée [29, 30, 31, 32] mais doit être considérée comme sujette à caution. E.W. Müller [6] a bien mis en évidence les défauts de cette méthode. En un point donné de l'écran, la lumière émise n'est pas une fonction simple de la densité électronique du faisceau émis par la pointe. Il y a aussi diffusion de la lumière des plages claires vers les plages sombres. De plus, de nombreuses réflexions se produisent sur le corps du microscope et l'écran fluorescent. L'impact du faisceau électronique sur l'écran donne naissance à des électrons secondaires et des rayons X mous.

Bien que Dyke et coll. [30] aient éliminé certains de ces défauts, cette méthode ne donne pas de résultats suffisamment précis, notamment dans le cas des plans sombres à travail d'extraction électronique élevé.

III-1-b Mesure directe du courant électronique avec un trou-sonde (probe-hole).

La conception de cette méthode est due à E.W. Müller [33] et

Drechsler[34]. Le courant électronique, émis par un plan donné de la pointe, est mesuré directement après passage à travers un trou de l'écran (probe-hole) (figure 7). Derrière le trou-sonde, se trouve un collecteur d'électrons de type cage de Faraday. Les dimensions du trou sont telles qu'il est possible de faire passer par celui-ci le faisceau électronique issu d'un seul plan. L'observation visuelle de l'image permet d'amener le plan choisi en coïncidence avec le trou-sonde soit par déflexion magnétique du faisceau électronique, soit par des moyens mécaniques. La méthode de déflexion magnétique est assez peu utilisée[17, 35], la présence d'un champ magnétique pouvant produire des effets parasites. E.W. Müller[6] et d'autres à sa suite utilisent des moyens mécaniques: déplacement de la pointe[23, 36, 37] ou déplacement de l'écran ou même déplacement du trou-sonde sur l'écran[38]. Il est techniquement plus facile d'orienter la pointe que l'écran. Dans ce but, nous avons utilisé un système mécanique dans lequel la pointe est solidaire d'un soufflet métallique muni de trois écarteurs (figure 8). Un inconvénient notable réside dans le fait que le centre de l'extrémité hémisphérique de la pointe ne reste pas en position fixe par rapport à l'écran. Il faudrait pour cela utiliser un système mécanique beaucoup plus élaboré.

III-2- DESCRIPTION DU MICROSCOPE

III-2-a Introduction

Pour limiter les risques de destruction de la pointe par décharge électrique et bombardement cathodique, un microscope à émission de champ exige pour son fonctionnement une pression inférieure à 10^{-8} torr. De plus, les études d'adsorption de gaz sur le métal demandent aussi un très bon vide par suite de la réactivité des surfaces métalliques. L'adsorption d'une couche unimoléculaire de gaz se fait en quelques secondes à 10^{-7} torr, en quelques heures à 10^{-10} torr. Il est donc souhaitable d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-10} torr préalablement à chaque expérience d'adsorption de façon à pouvoir décontaminer la pointe et à la maintenir propre le temps nécessaire.

Une pression aussi basse ne peut être obtenue qu'après étuvage. Un microscope étuvable, en acier inoxydable avec brides à joints de cuivre a donc été construit (figure 8). Réalisé en partie au laboratoire, ce microscope comprend trois éléments: le porte-pointe, l'ensemble de collection des électrons et le corps du microscope, que nous allons décrire successivement.

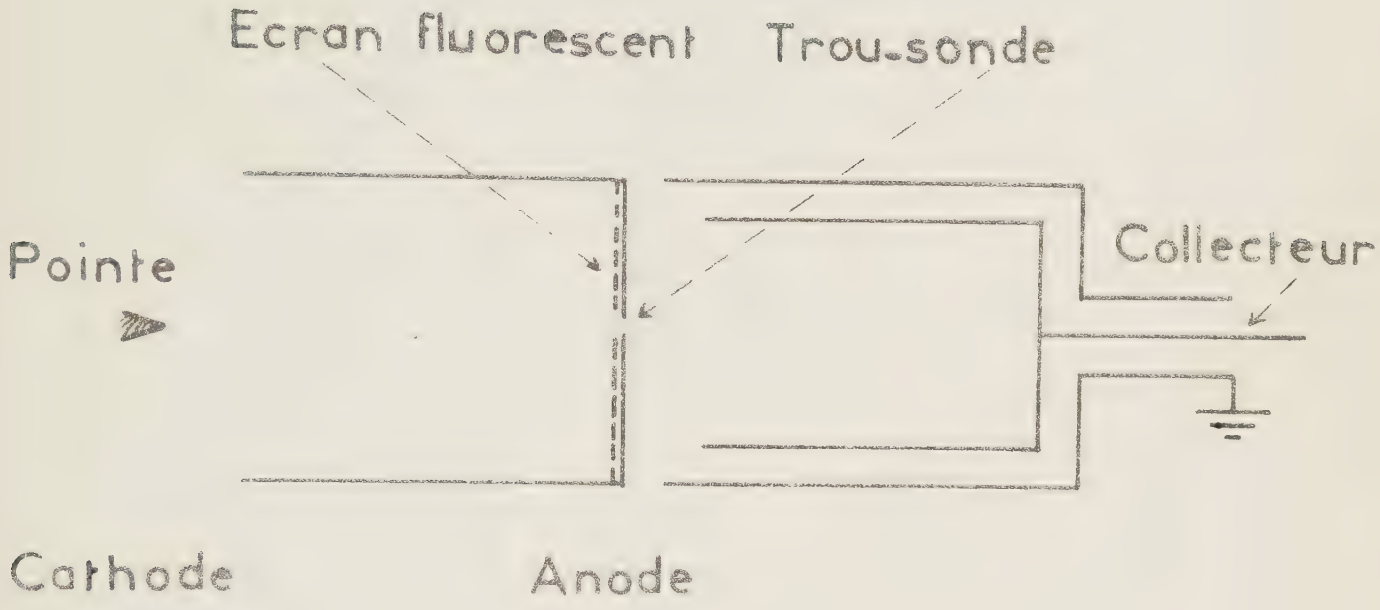


Fig. 7 - Schéma d'un tube à trou-sonde. (réf. 17)

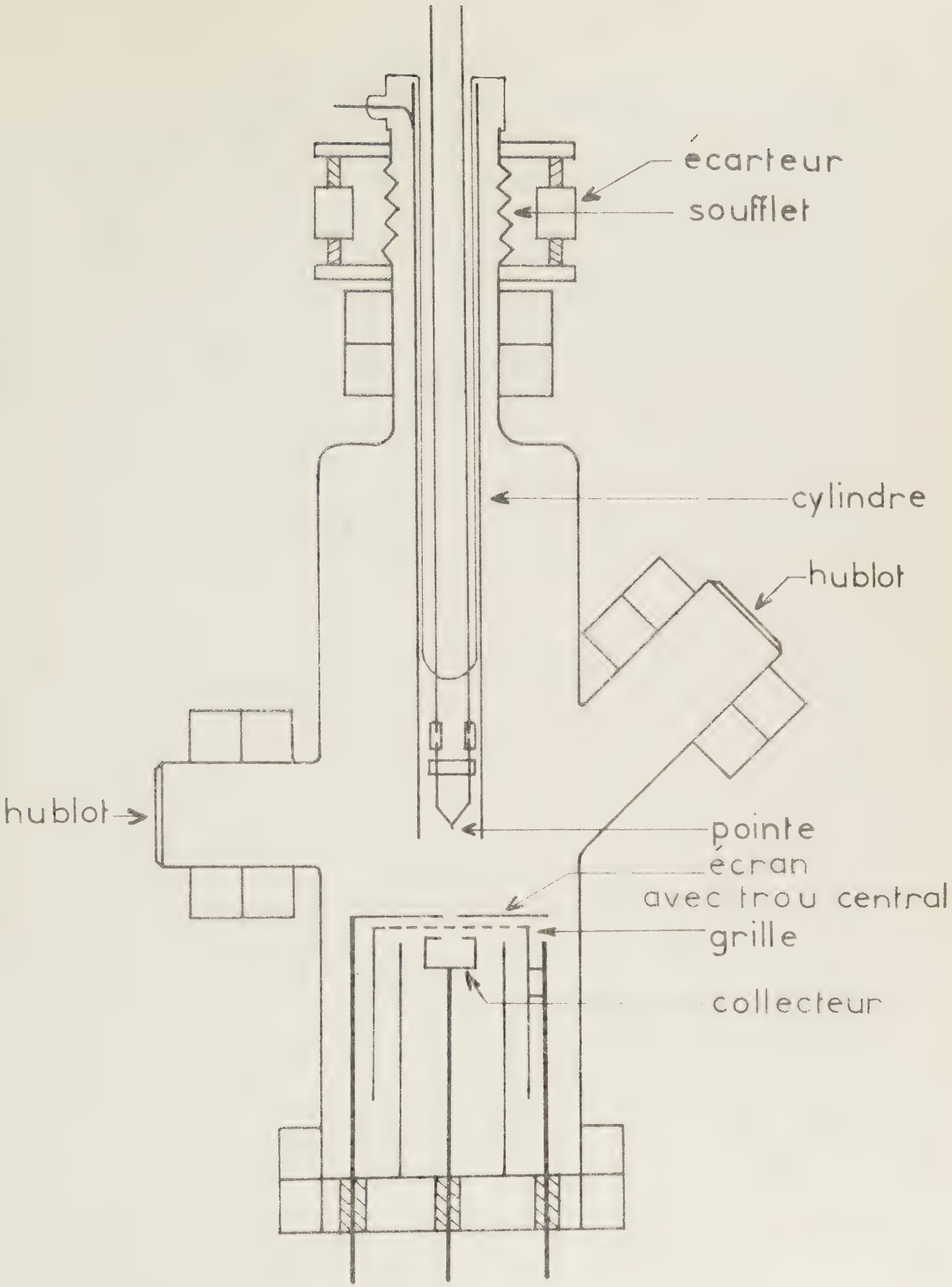


Fig.8—Le microscope.

III-2-b Le porte-pointe (figure 9).

La pointe émettrice est portée par quatre électrodes qui passent à travers une cavité cylindrique en verre. Cette pièce de verre est solidaire d'un soufflet métallique qui permet de modifier l'orientation de la pointe au moyen de trois écarteurs. La pointe peut être refroidie par conduction en versant de l'azote liquide dans la cavité en verre. Le cylindre métallique, fixé par emboitement sur le verre a pour but de régulariser le champ électrique autour de la pointe. Ce cylindre, solidaire de la pointe, est porté au même potentiel que l'écran. Le champ électrique qui permet l'extraction des électrons de la pointe s'exerce essentiellement entre la pointe elle-même et le cylindre car la distance entre la pointe et le cylindre est faible (de l'ordre de 15 mm), l'écran étant situé à 35 mm de la pointe. Le champ électrique n'est donc que très peu modifié chaque fois que la pointe est déplacée dans le but de permettre au faisceau électronique issu d'un plan cristallographique donné de passer par le trou-sonde de l'écran. La façon dont la pointe émettrice est fixée sur les électrodes sera décrite plus loin.

III-2-c L'ensemble de collection des électrons (figure 10).

L'écran est un disque d'acier inoxydable recouvert d'une couche fluorescente après polissage électrolytique. Le trou situé au centre de l'écran a un diamètre de 2mm. Une grille en acier inoxydable de transparence 81% (fil de 0,052 mm, maille de 0,55 mm) portée par un cylindre est interposée entre l'écran et le collecteur. Cette grille, correctement polarisée, permet de ne collecter que les seuls électrons émis par la pointe et passant par le trou-sonde de l'écran, les électrons secondaires de l'écran comme les électrons diffusés sont ainsi éliminés. Un cylindre métallique blinde le collecteur. Extérieurement au microscope, un deuxième cylindre protège l'électrode du collecteur de toutes les influences électrostatiques. L'isolement de cette électrode par rapport à la masse a été particulièrement soigné car les courants électroniques mesurés peuvent être très faibles (10^{-14} A), surtout pour les plans sombres de travail d'extraction électronique élevé.

III-2-d Le corps du microscope.

Deux vannes, non dessinées sur la figure 8 et diamétralement opposées, permettent de faire le vide et d'introduire des gaz au niveau de la pointe. Le hublot à 45° permet d'observer l'image sur l'écran et de sélectionner ainsi le plan cristallographique étudié. Le deuxième hublot permet éventuellement

une détermination, par pyrométrie optique, de la température de la pointe pendant sa décontamination.

III-2-e Traitements de surface.

-Pièces en acier inoxydable.

Afin de réduire le taux de dégazage des pièces en acier inoxydable: corps du microscope, brides, canalisations, une passivation chimique a été effectuée. Après un nettoyage mécanique et un dégraissage, les pièces en acier inoxydable sont immergées quelques heures dans un bain d'acide nitrique et de fluorure de sodium.

-Electrodes.

Les électrodes de molybdène supportant la pointe ont été polies électrolytiquement dans une solution de soude 2N, d'abord à courant alternatif (décapage), puis à courant continu (polissage). Les électrodes présentent alors une surface polie très brillante.

-L'ensemble de collection des électrons.

Afin de réduire le taux de dégazage et de diminuer les risques de décharge électrique due aux aspérités métalliques les différentes pièces en acier inoxydable composant le système de collection des électrons (écran cylindre porte-grille, cylindre de blindage, collecteur et leurs électrodes) ont été polis électrolytiquement. Le polissage se fait sous une tension continue de 20 V dans un mélange d'éther-monobutylique de l'éthylène glycol (90%) et d'acide perchlorique (10%). La solution doit être maintenue à 4°C.

III-2-f L'écran fluorescent.

Après le polissage électrolytique il faut recouvrir l'écran d'une couche fluorescente homogène, afin de visualiser l'impact des électrons émis par la pointe. La poudre luminescente est un silicate de zinc fourni par la société Massiot-Philips (référence H913). La couche fluorescente est formée sur l'écran par décantation d'une solution aqueuse de la poudre luminescente, de nitrate de barium et de silicate de sodium en faible quantité. Le silicate a pour but de faire adhérer la poudre sur l'écran. L'écran est ensuite mis à l'étuve (200°C) pour séchage.

L'épaisseur de la couche fluorescente doit être minimale afin de réduire le dégazage de celle-ci sous l'impact du faisceau électronique émis par la pointe.

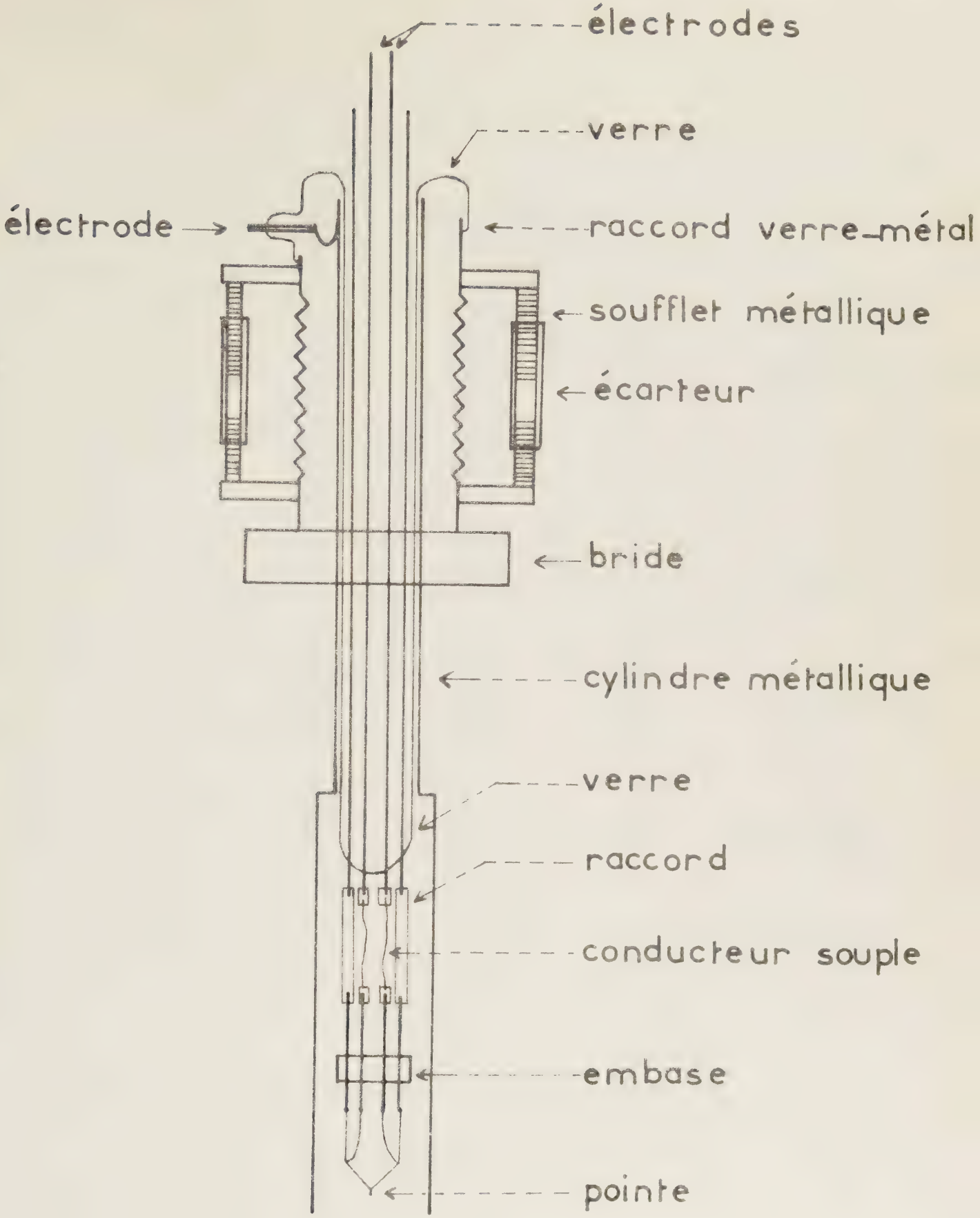


Fig. 9 — Porte-pointe.

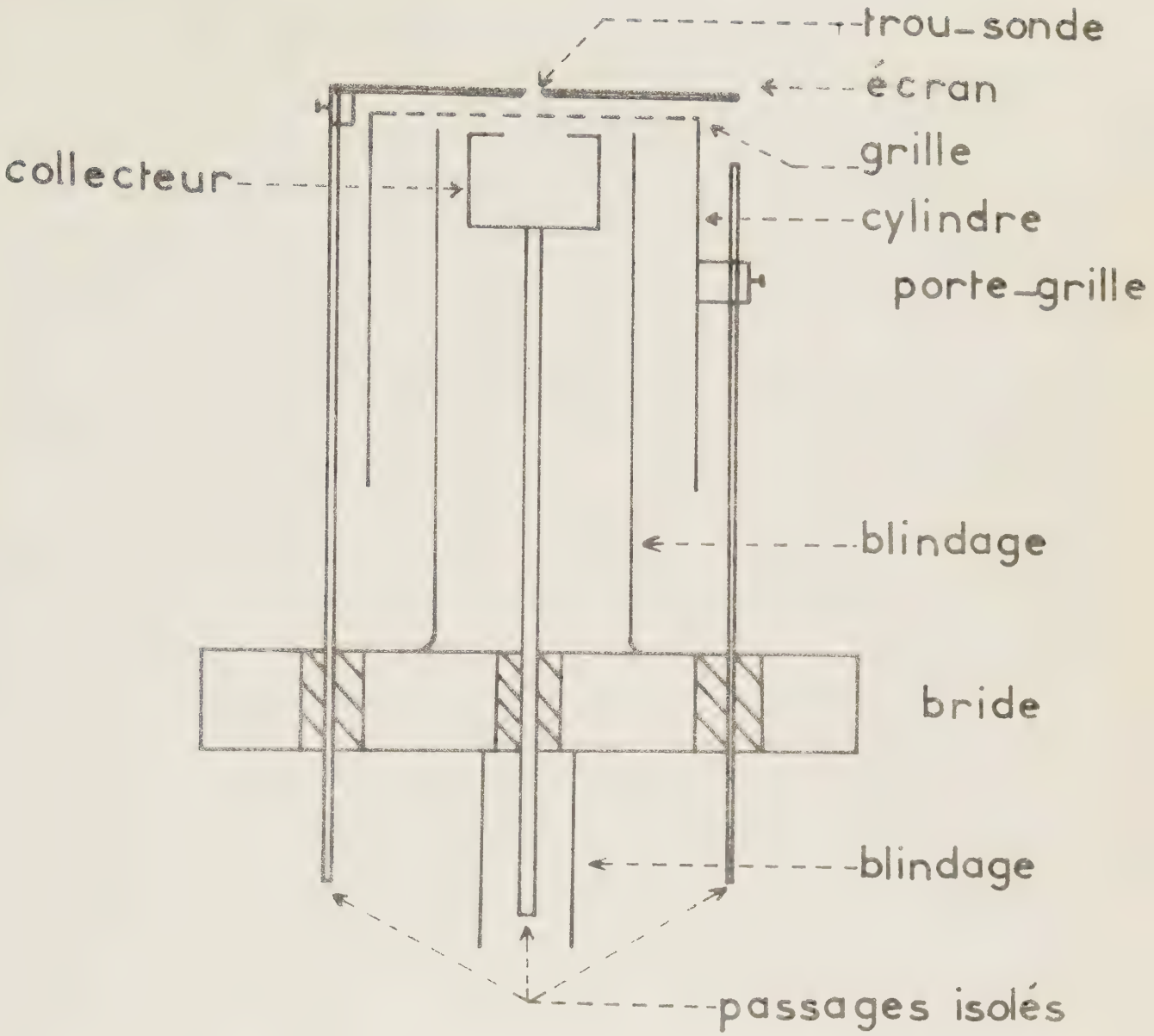


Fig 10 - Ensemble de collection des électrons.

III-3- APPAREILLAGE ANNEXE

III-3-a Introduction

Un microscope à émission de champ destiné à l'étude de l'adsorption de gaz demande pour son fonctionnement différents appareils annexes (figure 11). D'abord, un groupe de pompage permet de réaliser l'ultra-vide "propre". Ensuite, un analyseur de gaz est nécessaire pour connaître la composition de la phase gazeuse. Enfin, une rampe à gaz sert à introduire des gaz purs.

III-3-b L'appareillage de vide primaire.

Le groupe de pompage primaire comprend une pompe à palettes à deux étages, surmontée d'un piège à alumine activée, refroidi à l'azote liquide. La pompe à palettes est arrêtée dès que la pression de 5×10^{-2} torr est réalisée de façon à éviter tout risque de pollution de la phase gazeuse par reflux de vapeurs d'huile[39]. Deux pompes à sorption remplies de zéolithes et refroidies à l'azote liquide sont mises successivement en service et permettent de descendre dans la gamme des 10^{-5} torr. La pompe ionique, qui permet d'atteindre l'ultra-vide, peut alors être amorcée dans de bonnes conditions. Des grilles métalliques très fines empêchent la fixation de toute poussière de zéolithe sur le siège des vannes, évitant ainsi la détérioration de celles-ci.

Le vide primaire pourrait être réalisé uniquement grâce aux pompes à sorption, mais ce type de pompage a l'inconvénient d'enrichir relativement la phase gazeuse en gaz rares, ces gaz étant d'autre part difficilement fixés par la pompe ionique[40]. L'utilisation préliminaire de la pompe à palettes au pompage non sélectif est donc avantageux et permet d'atteindre finalement un meilleur vide limite.

III-3-c L'appareillage d'ultra-vide, l'analyseur de gaz.

Le volume de la partie ultra-vide calculé géométriquement est de l'ordre de 20 litres. Construite en grande partie en acier inoxydable, assemblée par des brides à joints de cuivre, la partie ultra-vide est étuvable à plus de 350°C. Le pompage est effectué à l'aide d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane.

- La pompe ionique.

De marque SOGEV, de type triode, la pompe ionique a une vitesse de pompage de 100 l/s. Dans de telles pompes, les molécules de gaz résiduel sont

ionisées par un courant électronique. Les ions, par impact sur les électrodes de titane pulvérisent du titane qui pompe par combinaison chimique les gaz actifs et par enfouissement les gaz neutres. Le module triode a l'avantage de présenter une meilleure vitesse de pompage pour les gaz rares.

- Le sublimateur de titane

Le titane, sublimé par effet Joule, à partir d'un filament est déposé sur les parois du sublimateur qui peuvent être refroidies à l'azote liquide. Dans la gamme des pressions de 10^{-6} à 10^{-8} torr, la vitesse de pompage est très élevée. Le sublimateur permet aussi d'atteindre un meilleur vide limite. L'alimentation du filament comportant un programmateur automatique réglant la durée et l'intervalle de sublimation a été réalisée au laboratoire.

- L'analyseur de gaz.

De marque RIBER, de type quadripole, l'analyseur de gaz peut détecter des pressions partielles de 10^{-14} torr grâce à un multiplicateur d'électrons incorporé. La gamme de mesure va de m/e = 1 à 80. Un préamplificateur à gain variable convertit le signal en une tension comprise entre 0 et 12 volts.

III-3-d La rampe à gaz.

Des vannes étuvables métalliques Grandville-Phillips permettent d'introduire dans la rampe à gaz, préalablement évacuée sous une pression inférieure à 10^{-8} torr, le gaz pur provenant d'ampoules de verre (l'Air Liquide). Il est commode de fixer la pression dans la rampe à gaz à quelques torr de façon à pouvoir limiter la pression de gaz dans le microscope à une valeur donnée, comprise entre 10^{-3} et 10^{-9} torr pendant l'introduction continue au moyen d'une vanne à fuite réglable Grandville-Phillips.

III-4- APPAREILS DE MESURE

III-4-a Mesure de la pression.

Pour une pression comprise entre 10^{-4} et 50 torr, des jauges Pirani de type Médiovac 5 (SOGEV) sont utilisées. Une jauge à ionisation de structure BAYARD-ALPERT inversée sert à mesurer les pressions comprises entre 10^{-10} et 10^{-3} torr. Le filament de cette jauge (type RG75P de la société VEECO) est en iridium thorié. Un tel filament permet d'obtenir un courant électronique variable de 10µA à 10mA à une température inférieure à celle d'un filament

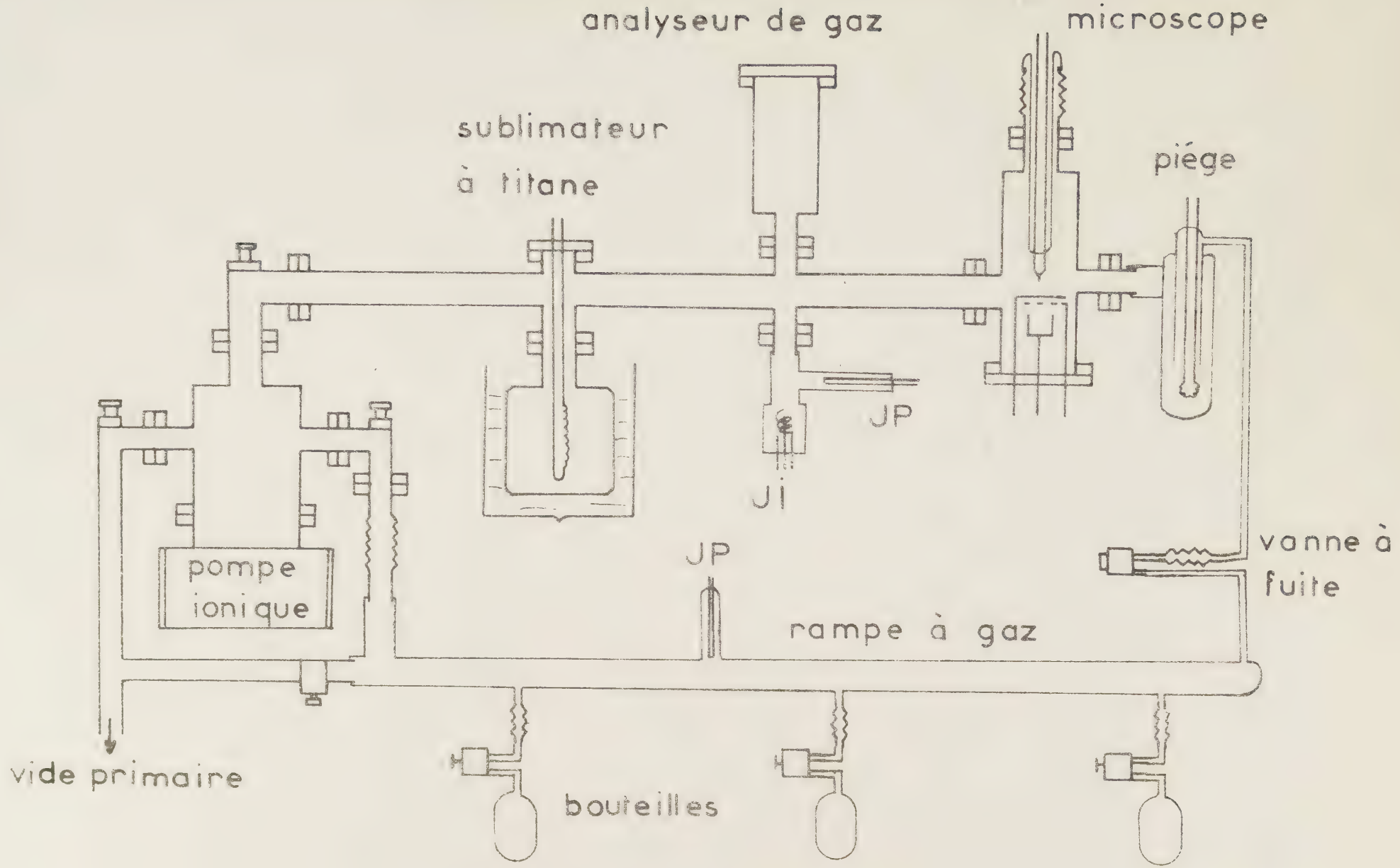


FIG. 11 _ SCHÉMA DE L'APPAREILLAGE.

ordinaire en tungstène, ce qui réduit les inconvénients liés à la présence d'un filament chaud dans l'enceinte (production d'oxyde de carbone, dissociation de l'hydrogène, ...).

III-4-b Mesure de la très haute tension.

L'examen de l'équation de F.N. (équation 18) montre que l'émission de champ dépend de façon très sensible de la tension (loi exponentielle). Il est donc nécessaire de disposer d'un générateur de très haute tension stabilisée assurant la stabilité de l'émission à un potentiel donné. Un générateur de marque Brandenburg, de type 800, a été utilisé. La tension de sortie peut être fixée à une valeur quelconque entre 3 et 30 kV. Le taux de régulation est supérieur à 0,25% et le taux d'ondulation inférieur à 0,1%.

Cette haute tension est mesurée à l'aide d'un diviseur de tension par un millivoltmètre numérique. La résolution obtenue est meilleure que 5 V.

III-4-c Mesure du courant d'émission électronique.

Le courant d'émission électronique varie dans une gamme très étendue de 10^{-14}-10^{-13} A à 10^{-6} A. Un électromètre Keithley de type 602 a été utilisé, sa gamme de mesure s'étendant de 10^{-14} à 0,3 A pleine échelle, avec une précision de 1%. Son impédance d'entrée supérieure à 10^{14} Ω et son temps de réponse très faible (2 secondes pour les gammes les plus sensibles) en font un appareil d'emploi bien adapté à nos mesures.

III-4-d Photographie de l'image d'émission.

Un objectif macro-photographique de 90 mm, permettant de faire une mise au point jusqu'à une distance de 14 cm, monté sur un boitier reflex 35 mm ALPA a été utilisé. Le film Kodak Recording de sensibilité élevée (1600 A.S.A.) limite le temps de pose à 30s pour une ouverture de diaphragme égale à f 5,6 et pour un courant électronique total de 8.10^{-7} A.

CHAPITRE IV

MISE EN OEUVRE DE L'APPAREILLAGE

Dans ce chapitre sont décrites les expériences de mise au point de l'appareillage (pointe émettrice, son aiguisage et mesure de sa température). Les performances de l'appareillage, du point de vue ultra-vide, sont ensuites décrites. En dernier lieu les courbes caractéristiques du microscope ont été tracées de façon à déterminer les valeurs optimales des tensions de polarisation à appliquer aux électrodes du microscope.

IV-1- MONTAGE ET AIGUISAGE DE LA POINTE.

IV-1-a Montage de la pointe.

La pointe est montée sur une embase et peut ainsi être maniée plus aisément que si elle était soudée directement aux électrodes du porte-pointe (figure 12d). Ce montage facilite aussi l'échange de la pointe si celle-ci ne donne pas ou ne donne plus satisfaction (pointe trop grosse, tordue lors du montage, carbonée ou oxydée, détruite par arc électrique, pointe dont la boucle de chauffage est cassée ou dont le chauffage a augmenté exagérément le rayon de courbure à son extrémité). La matière première est un fil blanchi et recuit de molybdène de 0,11 mm de diamètre fourni par Metalwerk Plansee (Autriche) de pureté garantie 99,93%.

Le fil est d'abord mis en forme au moyen d'un calibre (figure 12a). Le fil est ensuite soudé sur deux électrodes de l'embase en A et A'. La boucle de chauffage est alors fermée par soudure en B (figure 12b). Deux fils de faible diamètre (0,02mm) fournis par la société Bocuze sont soudés sur la boucle de chauffage en C et C' puis sur les électrodes en D et D' (figure 12c). Ces deux petits fils sont destinés à mesurer la température de la pointe à partir de la variation de résistance de la boucle de chauffage.

IV-1-b Aiguisage de la pointe.

L'aiguisage de la pointe est réalisé par une méthode électrolytique [41]. Le fil de molybdène est plongé jusqu'au niveau de la boucle dans une solution constituée par un mélange à parties égales de soude (2N) ou de

potasse (2N) et de glycérine pure. Le fil est attaqué par électrolyse en appliquant d'abord une tension alternative de 12 Volts. Le fil est incliné de 45° environ par rapport à la verticale et la tension d'électrolyse n'est appliquée que par impulsions. Au cours de la taille, la durée de ces impulsions est diminuée de 10 à 2 secondes et la tension est abaissée de 12 à 3 Volts.

L'inclinaison du fil, la viscosité du bain, l'électrolyse par impulsions réduisent l'influence des courants de convection créés par la formation des bulles d'hydrogène sur la surface de l'électrode pendant l'électrolyse. Le profil de l'extrémité de la pointe est alors sensiblement conique, d'angle faible et de rayon de courbure de l'ordre de 1000 Å, ce qui est nécessaire pour qu'une pointe soit émissive sous une tension modérée (inférieure à 10 kV).

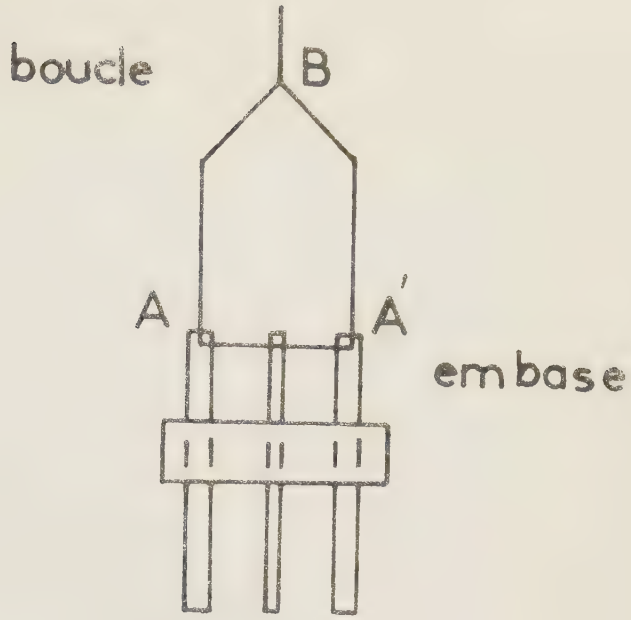
Les figures 13 et 14 montrent les clichés obtenus par microscopie électronique de l'extrémité de deux pointes différentes, au grossissement 100.000. Ces pointes sont brutes de taille, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas été arrondies par chauffage sous vide. La pointe de la figure 13 a un rayon de courbure de 300 Å et un demi-angle de cône de 10°. La pointe de la figure 14 a un rayon de 200 Å et un demi-angle de 3°. Il a été montré [42] que, si le demi-angle de cône est relativement grand ($\geq 3°$), le profil de l'extrémité de la pointe est conservé au cours des traitements thermiques: la pointe s'émousse, mais garde un profil quasi stationnaire. Si l'angle est plus faible, il y a formation de strictions pouvant conduire à des gouttes solides et à la longue la pointe est détruite. Il est donc préférable d'utiliser en émission de champ des pointes du premier type.

Malheureusement, à moins de disposer d'un microscope adapté [27], la pointe ne peut être contrôlée avant son utilisation en microscopie à émission de champ car la pointe observée en microscopie électronique, n'est pas récupérable. Toutefois, l'aiguisage électrolytique est relativement reproductible ce qui permet de s'affranchir du contrôle préalable de chaque pointe.

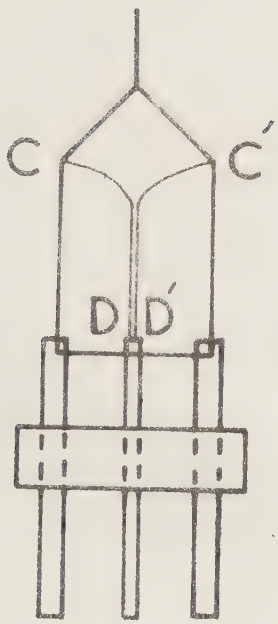
IV-1-c Montage de l'embase sur le porte-pointe.

L'embase est fixée sur le porte-pointe par l'intermédiaire de "sucres" pour les électrodes de la boucle de chauffage, de "sucres" et d'une tresse métallique souple pour les électrodes des fils de température (figure 15). L'utilisation d'une tresse métallique souple s'est avérée indispensable pour rattraper un écart d'alignement entre les électrodes de l'embase et celles de la cavité en verre.

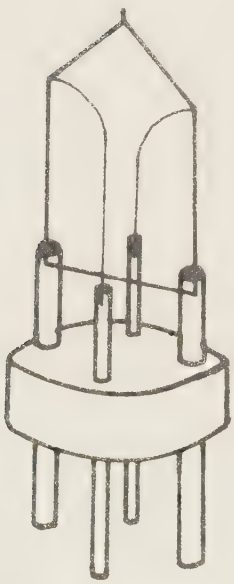
A_Mise en forme.



B_Soudure de la boucle sur l'embase.



C_Soudure des petits fils.



D_Pointe prête à être montée sur le porte_pointe.

Fig.12_Montage de la pointe.

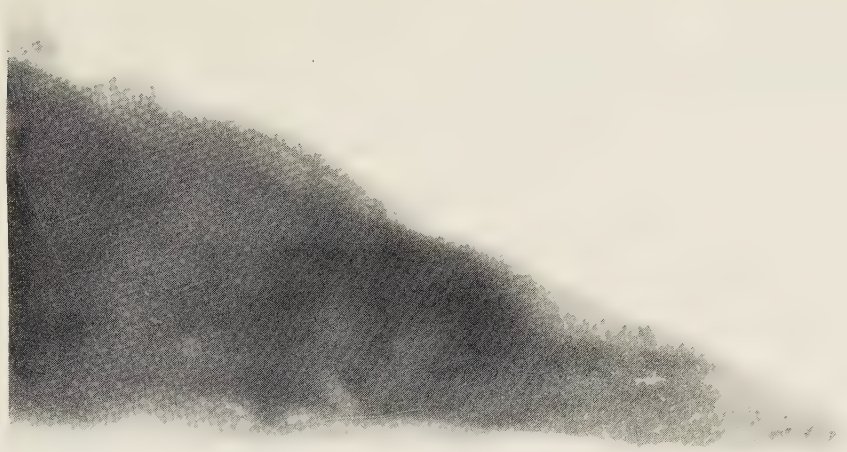


Figure 13 - Pointe de rayon de courbure de 300 Å
et de demi-angle de cône de 6°.

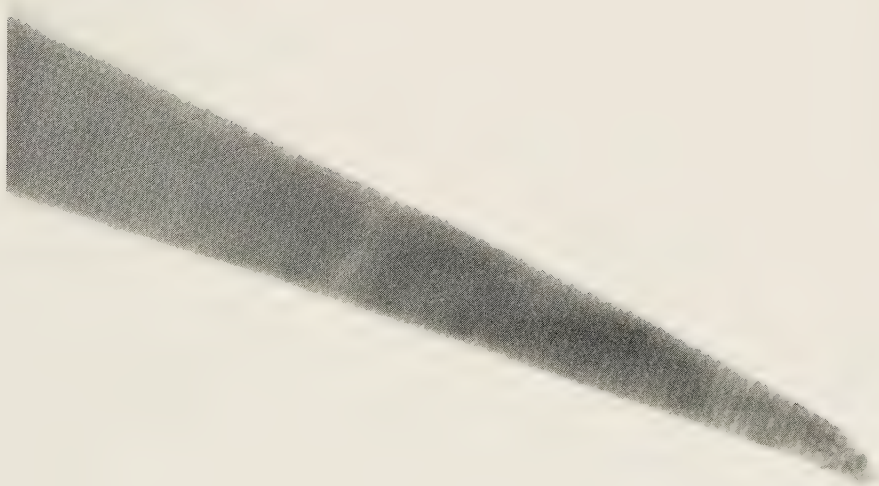


Figure 14 - Pointe de rayon de courbure de 200 Å
et de demi-angle de cône de 3°.

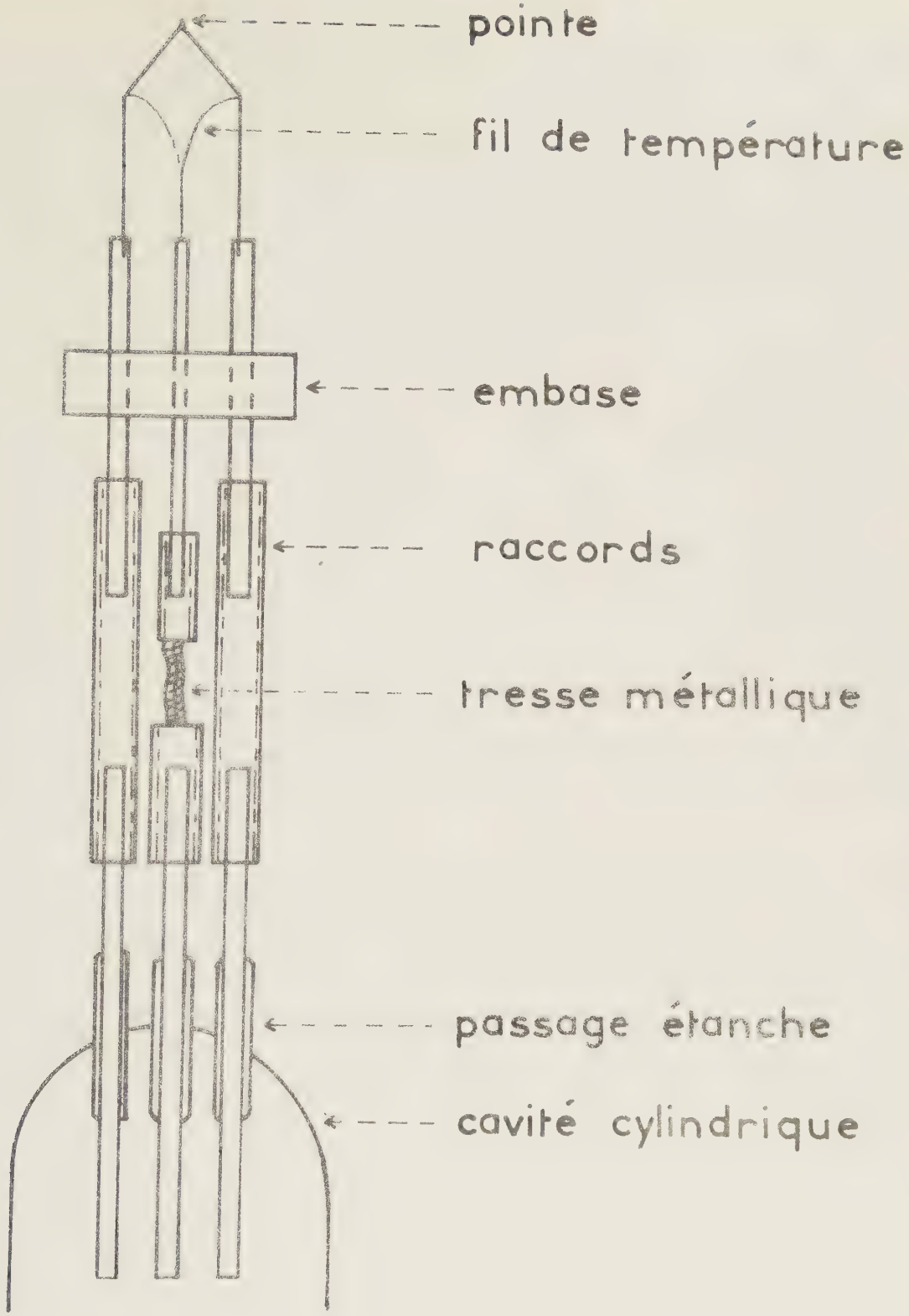


Fig. 15 – Pointe montée sur le porte-pointe.

IV-1-d Décarburation de la pointe.

La pointe de molybdène est décarburée par chauffage à 1300-1500K sous une pression de 2.10^{-8} Torr d'oxygène pendant deux heures. La pointe est ensuite nettoyée par chauffage à 1800K sous ultra-vide (8.10^{-10} torr). Lecante et coll.[43] ont montré, en particulier pour le plan (100) du molybdène, par spectrométrie Auger qu'un chauffage en présence d'oxygène permet d'éliminer les contaminants superficiels (carbone et soufre) du molybdène.

IV-2- MESURE DE LA TEMPERATURE DE LA POINTE.

La pointe est soudée sur une boucle qui peut être chauffée par effet Joule. La pointe est alors portée, par conduction, à une température voisine de celle de la portion centrale AB de la boucle (figure 16).

Il n'est pratiquement pas possible de mesurer la température de l'extrémité de la pointe. Par contre, différentes méthodes permettent de mesurer la température de la portion AB de la boucle de chauffage. La pyrométrie optique ou l'usage de thermocouples s'avèrent moins précis ou plus délicats à utiliser que la méthode qui consiste à déduire la température des variations de la résistance r de la partie centrale AB de la boucle, connaissant la loi de variation de la résistivité du métal de la boucle en fonction de la température.

Pour cela, il est nécessaire de souder deux fils en A et B pour mesurer la différence de potentiel entre ces deux points. La mesure n'a pratiquement pas d'influence sur le courant de chauffage si le millivoltmètre utilisé a une grande résistance interne et si la résistance des fils de potentiel AC et BD est grande par rapport à la résistance r de la boucle AB (r est inférieure à un ohm). Le millivoltmètre utilisé a une impédance interne de 100 MΩ et les fils de potentiel ont un diamètre de 0,02 mm alors que le fil de la boucle a un diamètre de 0,11 mm. Ces fils de potentiel possèdent une faible capacité thermique par rapport à la boucle de chauffage. Tous ces fils sont en molybdène comme la pointe.

Le montage électrique utilisé est représenté sur la figure 16. Un courant continu d'intensité constante et suffisamment faible pour ne contribuer au chauffage de la boucle que de façon négligeable est superposé au courant alternatif de chauffage. L'alimentation de courant continu stabilisée en tension (150 V) débite sur une résistance (5 kΩ), très grande par rapport à la résistance r de la boucle de chauffage, un courant dont l'intensité i, voisine de 40 mA, est pratiquement constante et indépendante de la température de la

boucle. La tension continue v aux bornes des petits fils est mesurée pour différentes valeurs du courant alternatif de chauffage, I. Dans ces conditions, la simple application de la loi d'Ohm permet d'écrire:

$$v_T/v_{300K} = r_T/r_{300K} \simeq \rho_T/\rho_{300K} \qquad (35)$$

où ρ_T et ρ_{300K} représentent la résistivité du molybdène à la température T et à la température de 300 K.

Différents auteurs [44, 45, 46] donnent les valeurs de la résistivité du molybdène en fonction de la température. La courbe donnant la température de la boucle en fonction de l'intensité du courant de chauffage peut être tracée (figure 17). Une température de l'ordre de 2000K permet une décontamination correcte de la pointe sans l'émousser de façon notable, ce qui correspond à un courant de chauffage de 1,1A (sous 2,6V). Il faut noter que la température effective à l'extrémité de la pointe est inférieure à la température de la boucle de chauffage. Le gradient de température peut être important à haute température où les pertes thermiques par radiation sont élevées. Le gradient de température dépend de la longueur de la pointe, de son angle de cône, de la présence de joints de grains... Pichaud et coll [47] ont calculé que la diminution de température entre la boucle de chauffage et l'extrémité de la pointe était d'environ 50K pour une température de boucle de 2000K et de 100K à 2300K, ceci pour une pointe de 1mm de longueur et d'un demi-angle de cône de 3°.

IV -3- OBTENTION ET CONTROLE DE L'ULTRA-VIDE.

IV-3-a Obtention de l'ultra-vide.

En partant de la pression atmosphérique la pompe à palettes permet de descendre à 5.10^{-2} torr en quelques minutes. Dès 10^{-1} torr, le piège situé juste après la pompe à palettes est rempli d'azote liquide. Lorsqu'une pression de l'ordre de 5.10^{-2} torr est atteinte, la pompe à palettes est isolée et les pompes à sorption successivement refroidies à la température de l'azote liquide. La pression se stabilise en une vingtaine de minutes à une valeur comprise entre 8.10^{-5} et 3.10^{-4} torr.

Par suite de la remise à pression atmosphérique, le titane sublimé sur les parois du sublimateur au cours des manipulations précédentes, ainsi que les électrodes en titane de la pompe ionique sont saturés de gaz. Sublimateur et pompe ionique sont donc étuvés sous vide primaire pendant une à

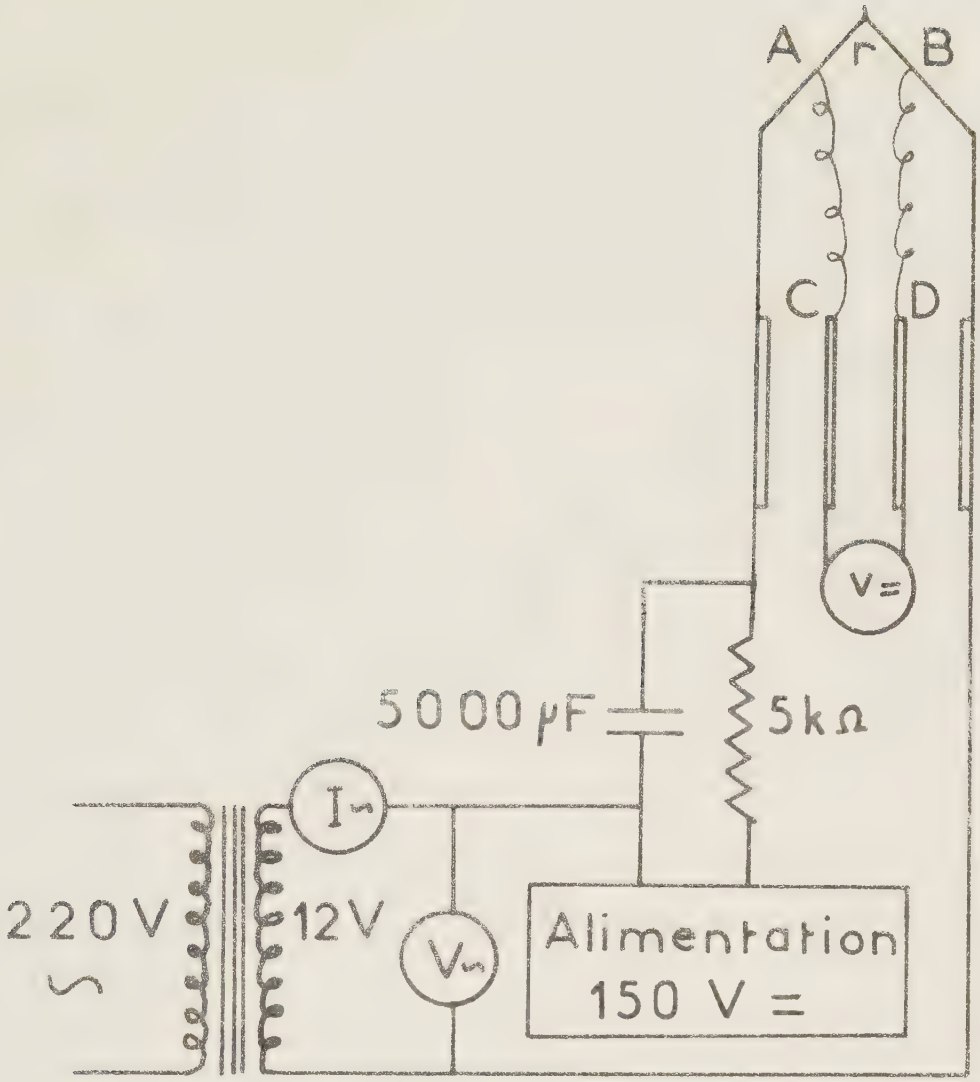


Fig 16 – Mesure de la température de la pointe.

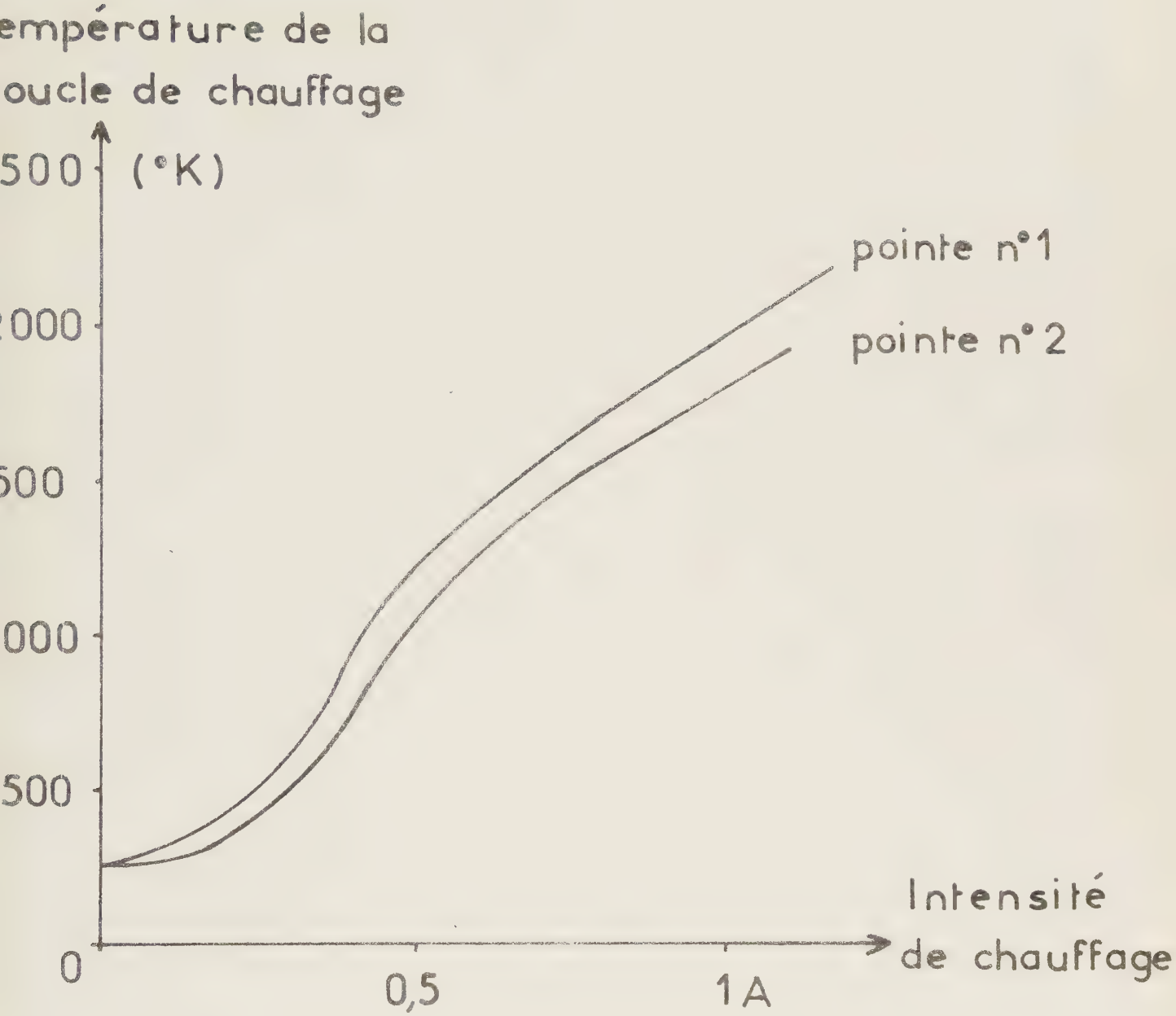


Fig 17 _ Température de la boucle en fonction du courant de chauffage.

deux heures à des températures respectives de 350°C et 200°C.

Après l'arrêt de l'étuvage de la pompe ionique, celle-ci est mise en route, la rampe à vide primaire étant isolée. Les parois du sublimateur de titane sont encore étuvées une heure environ. Dès l'arrêt de cet étuvage, la pression décroît rapidement jusqu'à environ 10^{-6} torr. Une douzaine d'heures plus tard la pression dans l'enceinte d'ultra-vide est comprise entre 5.10^{-8} et 5.10^{-7} torr.

La pointe est alors essayée du point de vue de l'émission de champ. Si l'image est correcte, la pointe est décarburée par chauffage sous oxygène.

Un spectre de masse de l'atmosphère résiduelle et une recherche de fuite à l'hélium sont ensuite effectués au moyen de l'analyseur de gaz. La figure 18 montre le spectre obtenu. Avant l'étuvage, les constituants principaux sont la vapeur d'eau, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone. L'atmosphère résiduelle est donc propre puisqu'elle est peu chargée en constituants lourds. La présence de pics importants aux masses 28 (azote) 32 (oxygène) et 40 (argon) indiquerait la présence d'une fuite.

Même en l'absence de fuite, un étuvage est nécessaire pour obtenir une pression plus basse. L'étuvage par cordons chauffants dure une quarantaine d'heures. La température est d'environ 300 à 350°C sauf sur l'analyseur de gaz dont le multiplicateur d'électrons ne supporte que 200°C. En début d'étuvage, la pression croît rapidement à 10^{-6} torr, puis décroît lentement pour se stabiliser en fin d'étuvage entre 10^{-8} et 5.10^{-8} torr. Juste avant l'arrêt de l'étuvage les filaments de la jauge à ionisation et du sublimateur de titane sont dégazés.

Après l'arrêt de l'étuvage et mise en froid du sublimateur, la pression atteint très rapidement 10^{-9} torr. La pression décroît ensuite insensiblement pendant deux ou trois jours pour se maintenir finalement entre 2 et 4.10^{-10} torr.

IV-3-b Composition de la phase gazeuse au vide limite

Le meilleur vide limite obtenu avec cet appareillage est de 2.10^{-10} torr, pression mesurée à la jauge à ionisation. Le spectre de masse de la phase gazeuse est représenté sur la figure 19. Les constituants principaux de la phase gazeuse sont:

- hydrogène (masse 2) plus de 70% de la phase gazeuse
- vapeur d'eau (masse 18) entre 5 et 10% de la phase gazeuse
- oxyde de carbone (masse 28) id.
- dioxyde de carbone (masse 44) id.
- méthane (masse 16) moins de 5% de la phase gazeuse.

Le pic à la masse 40 révèle l'argon en très faible concentration. Le pic 19 montre la présence du fluor, présence explicable car il est utilisé dans l'affinage du pyrex et la passivation de l'acier inoxydable.

IV-4- COURBES CARACTERISTIQUES DU MICROSCOPE

IV-4-a Introduction.

Le fonctionnement du microscope requiert l'établissement d'une différence de potentiel de quelques kilovolts entre la pointe émettrice et l'écran. La haute tension peut être appliquée soit sur la pointe (-H.T.) soit sur l'écran (+H.T.).

Pour déterminer les valeurs correctes des tensions de polarisation des différentes électrodes, les courbes caractéristiques du microscope ont été obtenues en mesurant le courant collecté à travers le trou-sonde placé en coïncidence avec l'image d'un plan donné (310) d'une pointe en molybdène.

La différence de potentiel entre la pointe et l'écran et par suite, le champ électrique au niveau de la pointe, ont été maintenus constants en corrigeant la valeur de la haute tension appliquée en fonction des tensions de polarisation .

Les mesures ont été effectuées après saturation de la pointe par le gaz résiduel sous 3.10^{-10} torr, de façon à éviter toute variation de courant dûe à une variation du travail d'extraction électronique provoquée par l'adsorption

IV-4-b Haute tension sur l'écran et le cylindre.

Mesure de l'intensité totale.

L'écran et le cylindre métallique entourant la pointe sont portés à la haute tension (+H.T.). Pour la mesure du courant électronique total émis par l'ensemble des plans de la pointe (mesure globale), la pointe est mise à la terre par l'intermédiaire de l'électromètre (figure 20 a). Les autres électrodes (grille et collecteur) sont mises directement à la terre. Avec un tel montage, il est impossible de mesurer des courants inférieurs à 10^{-9}A. Cela peut s'expliquer par le fait que la ligne de mesure n'est pas blindée, puisque les électrodes sur lesquelles la pointe est montée et qui servent à mesurer le courant, sont entourées par le cylindre porté à +H.T.

Mesure de l'intensité locale.

Pour la mesure du courant électronique émis par un plan donné (courant local), le collecteur est mis à la terre par l'électromètre (figure

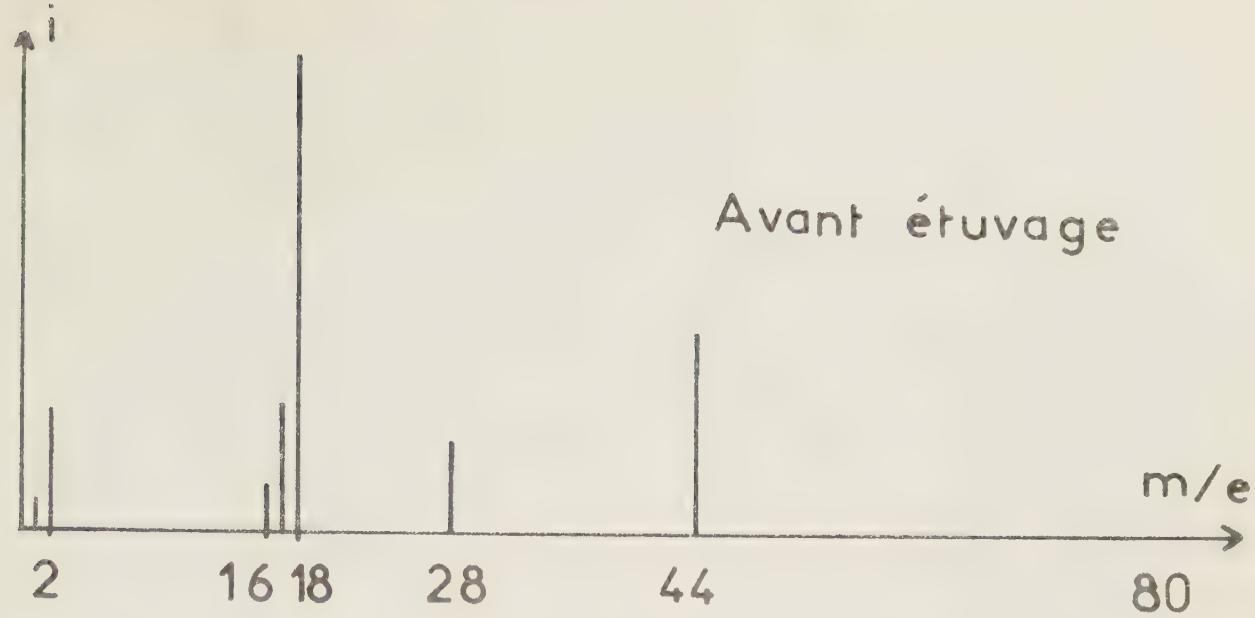


Fig. 18 – Spectre du gaz résiduel ($P = 3.10^{-7}$ Torr).

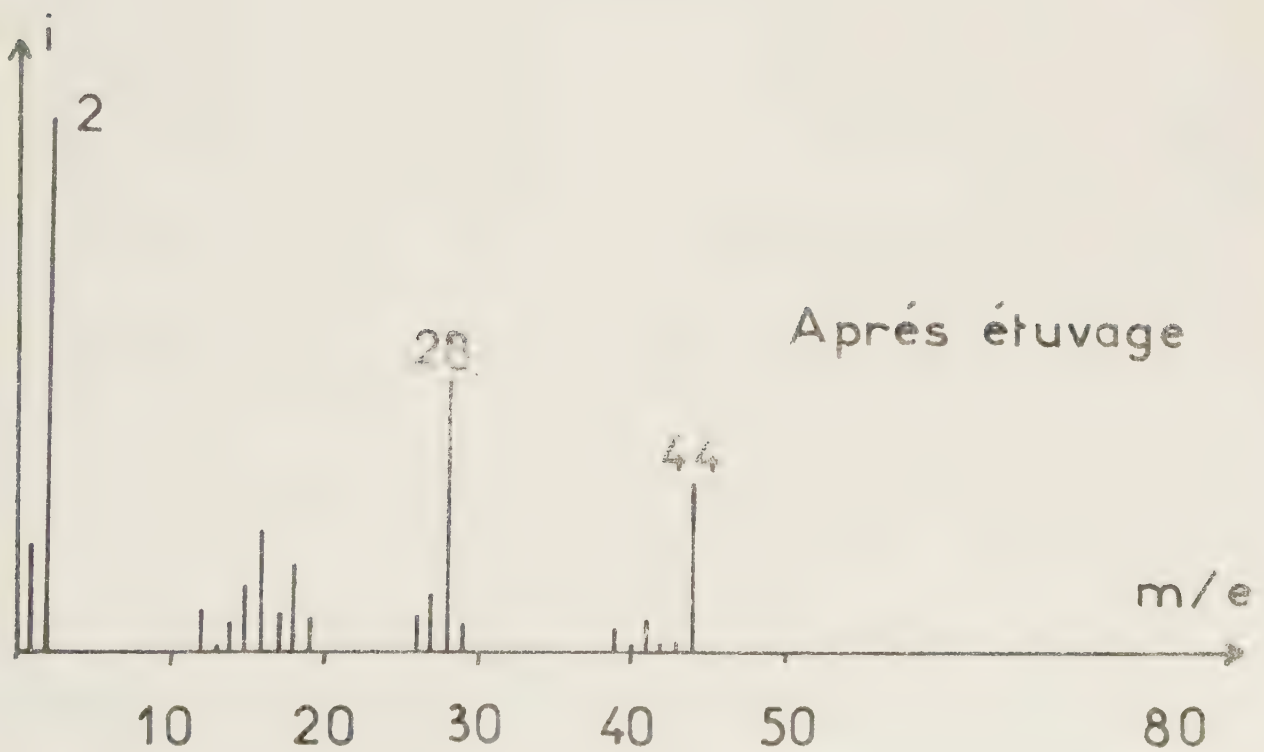
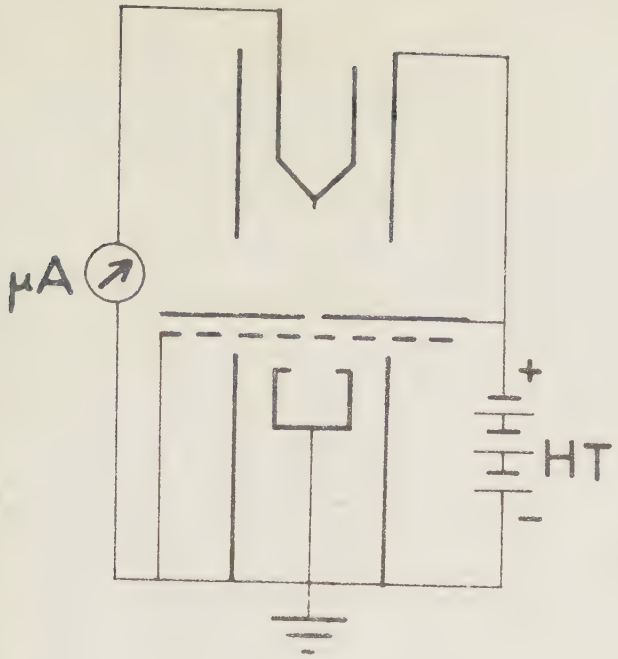
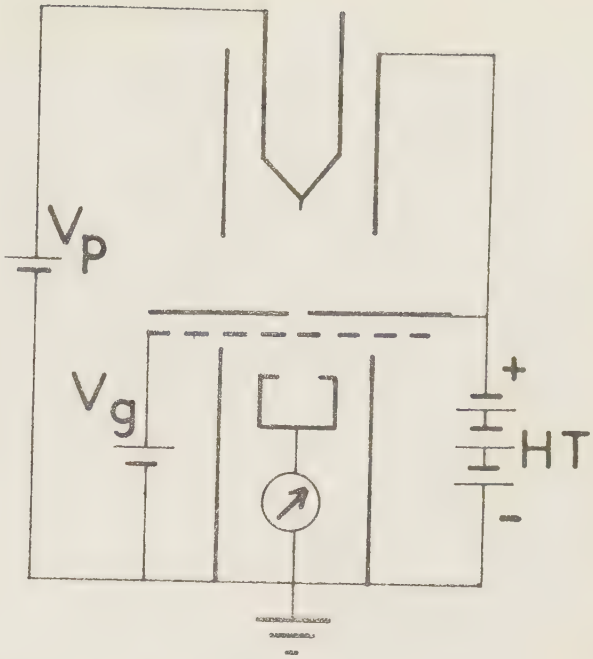


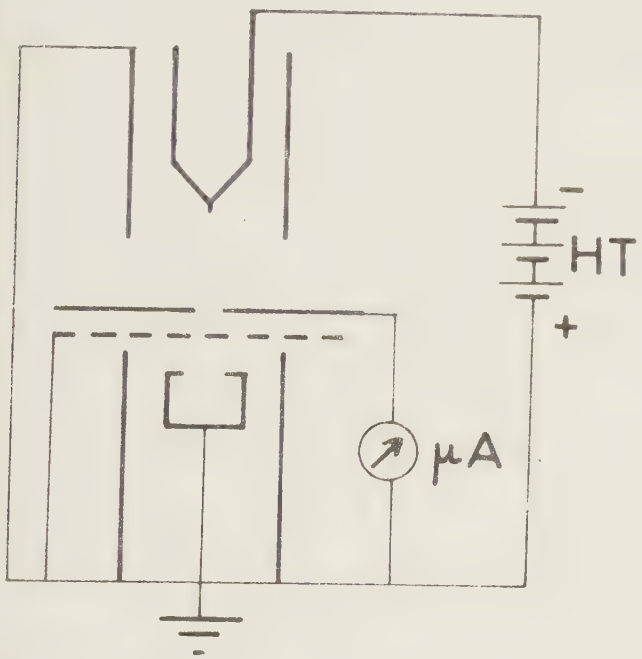
Fig 19 – Spectre du gaz résiduel ($P = 4.10^{-10}$ Torr)



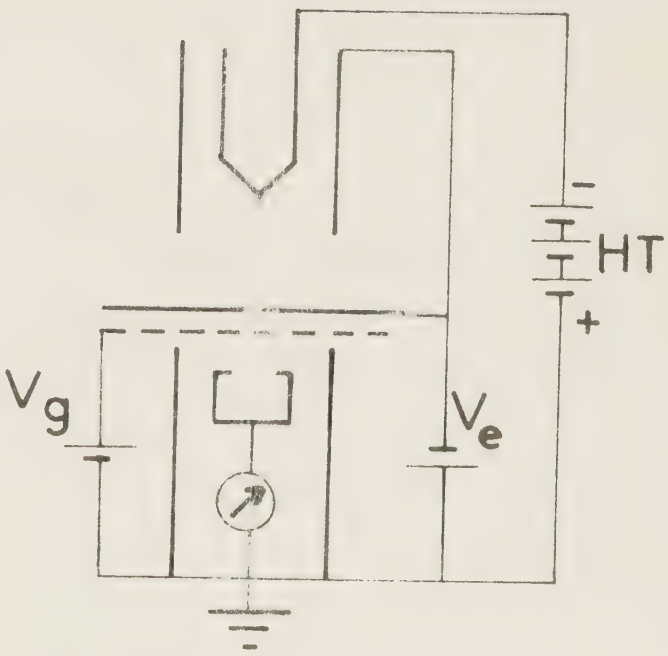
A - H.T. sur l'écran.
Mesure globale.



B - H.T. sur l'écran.
Mesure locale.



C - H.T. sur la pointe.
Mesure globale.



D - H.T. sur la pointe.
Mesure locale.

FIG 20 -

20 b). La grille et la pointe sont portées à un certain potentiel V_g et V_p par rapport à la terre. Dans ce montage à potentiel retardateur, les électrons émis par la pointe ne peuvent être collectés que s'ils possèdent une énergie supérieure à la barrière de potentiel existant à la surface du collecteur. Il est donc nécessaire que V_p soit négatif et au moins égal en valeur absolue au travail d'extraction électronique du collecteur ($V_p \leqslant -5V$). D'autre part, le potentiel de la grille V_g doit être suffisamment négatif ($V_g < -50V$) pour écarter du collecteur les électrons secondaires de l'écran et les électrons diffusés par l'écran ou les bords du trou-sonde. La grille a aussi pour rôle de renvoyer vers le collecteur les électrons secondaires issus du collecteur. Le faisceau électronique à la sortie du trou-sonde est donc fortement défocalisé car l'écran est porté à la haute tension (+H.T.) et la grille à un potentiel négatif. Cette défocalisation importante est très gênante car elle diminue l'intensité du faisceau électronique en le dispersant.

Conclusion.

Toute mesure précise du travail d'extraction s'avère délicate si la haute tension (+H.T.) est appliquée à l'écran et au cylindre, du fait de l'instabilité du courant électronique en mesure globale et de la défocalisation en mesure locale. Nous n'avons donc pas utilisé ce type de montage électrique.

IV-4-b Haute tension sur la pointe.

La pointe est portée à la haute tension (-H.T.). En mesure globale (figure 20 c), le cylindre entourant la pointe, la grille et le collecteur sont mis directement à la terre. L'écran est mis à la terre par l'intermédiaire de l'électromètre. Le courant électronique est alors très stable de 10^{-14} à 10^{-6} A.

En mesure locale (figure 20 d) l'écran et le cylindre entourant la pointe sont portés au potentiel V_E et la grille au potentiel V_g par rapport à la terre. Le collecteur est relié à l'électromètre. Nous étudions l'influence des deux paramètres V_E et V_g sur l'intensité du courant électronique collecté, la haute tension appliquée sur la pointe (-H.T.) étant corrigée de la valeur de V_E de façon à maintenir un champ électrique constant au niveau de la pointe ce qui garantit un courant d'émission constant.

IV-4-c-1 Intensité du courant collecté en fonction du potentiel de la grille V_g.

La figure 21 représente les variations de l'intensité du courant

électronique collecté en fonction du potentiel de la grille V_g, le potentiel appliqué à l'écran et au cylindre V_E étant constant.

Dans ce montage, les électrons très énergiques, secondaires ou diffusés, issus de l'impact des électrons primaires sur l'écran ou les bords du trou-sonde, sont susceptibles d'arriver jusqu'au collecteur, particulièrement si le potentiel de la grille V_g est supérieur au potentiel de l'écran V_E ($V_g \geqslant V_E$). Le nombre de ces électrons "secondaires" captés par le collecteur augmente si le potentiel d'écran est négatif ($V_E \leqslant 0$). Le courant collecté passe par un maximum lorsque ces deux conditions $V_g \geqslant V_E$ et $V_E \leqslant 0$ sont réunies.

D'autre part, pour un potentiel de la grille positif ($V_g > 0$), la grille n'est plus capable d'empêcher la perte des électrons "secondaires" ou diffusés, issus du collecteur, particulièrement si l'écran est porté à un potentiel positif, ce qui explique la diminution de courant à partir de $V_g \geqslant 0$.

Pour effectuer une mesure correcte du courant électrique issus d'un plan, il faut d'une part que les électrons "secondaires" de l'écran n'arrivent pas au collecteur ($V_g < 0 < V_E$) et que d'autre part, les électrons "secondaires" du collecteur soient renvoyés dans celui-ci ($V_g < -20V$). De bonnes conditions de polarisation semblent être: $V_g \leqslant -80V$ et $V_E \geqslant 50V$.

Une étude plus fine du phénomène montre (figure 22) que le courant collecté diminue légèrement quand le potentiel d'écran augmente de + 100V à + 300V pour une tension de grille très négative ($V_g \leqslant -150V$). Cela peut être provoqué par une certaine défocalisation du faisceau électronique entre l'écran et la grille.

Les conditions de polarisations optimales semblent être alors voisines de V_E = + 100V V_g = - 200V.

IV-4-c-2 Intensité du courant collecté en fonction du potentiel d'écran V_E.

La figure 23 représente les variations de l'intensité du courant électronique collecté en fonction du potentiel d'écran V_E à potentiel de grille V_g constant.

L'interprétation est identique à celle qui vient d'être donnée précédemment. Lorsque $V_E < V_g < 0$ les électrons "secondaires" issus de l'écran arrivent au collecteur ce qui explique qu'un courant plus important soit collecté. Lorsque la grille est positive, les électrons "secondaires" du collecteur peuvent s'échapper, d'où la diminution du courant.

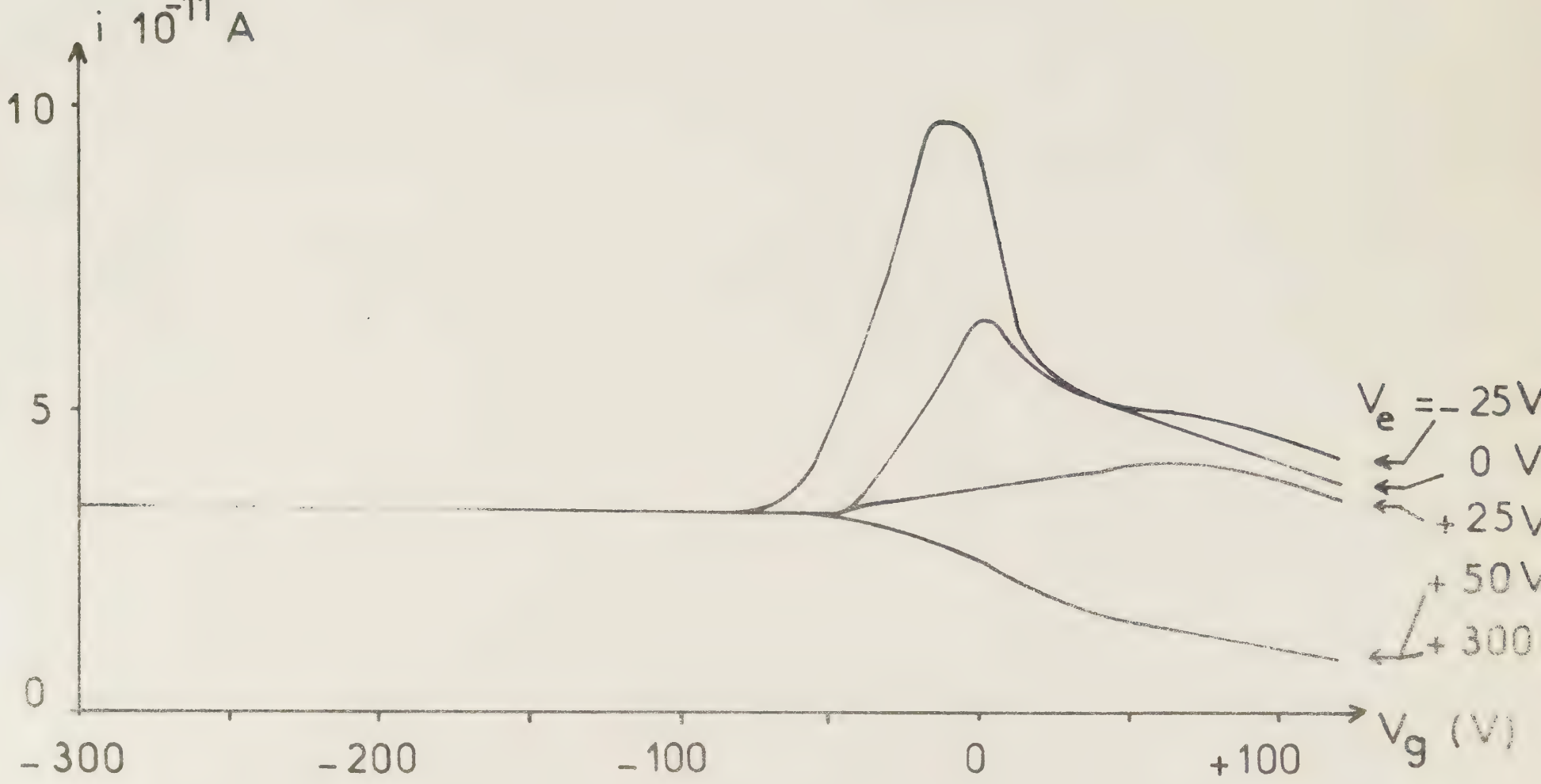


Fig 21 - Intensité du courant électronique collecté en fonction du potentiel de grille V_g à potentiel d'écran V_e constant.

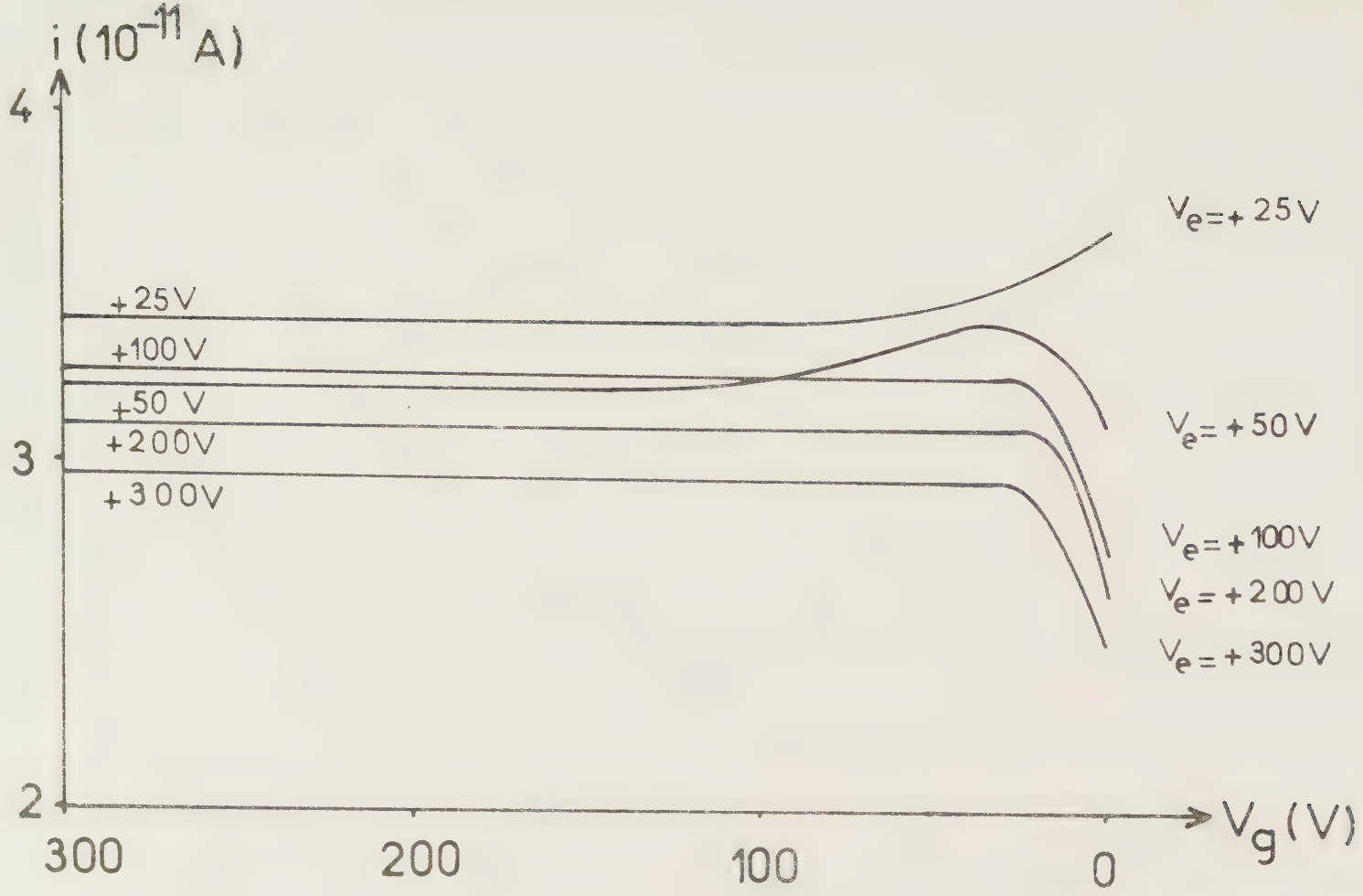


Fig. 22 – Intensité du courant électronique collecté en fonction du potentiel de grille à potentiel d'écran constant.

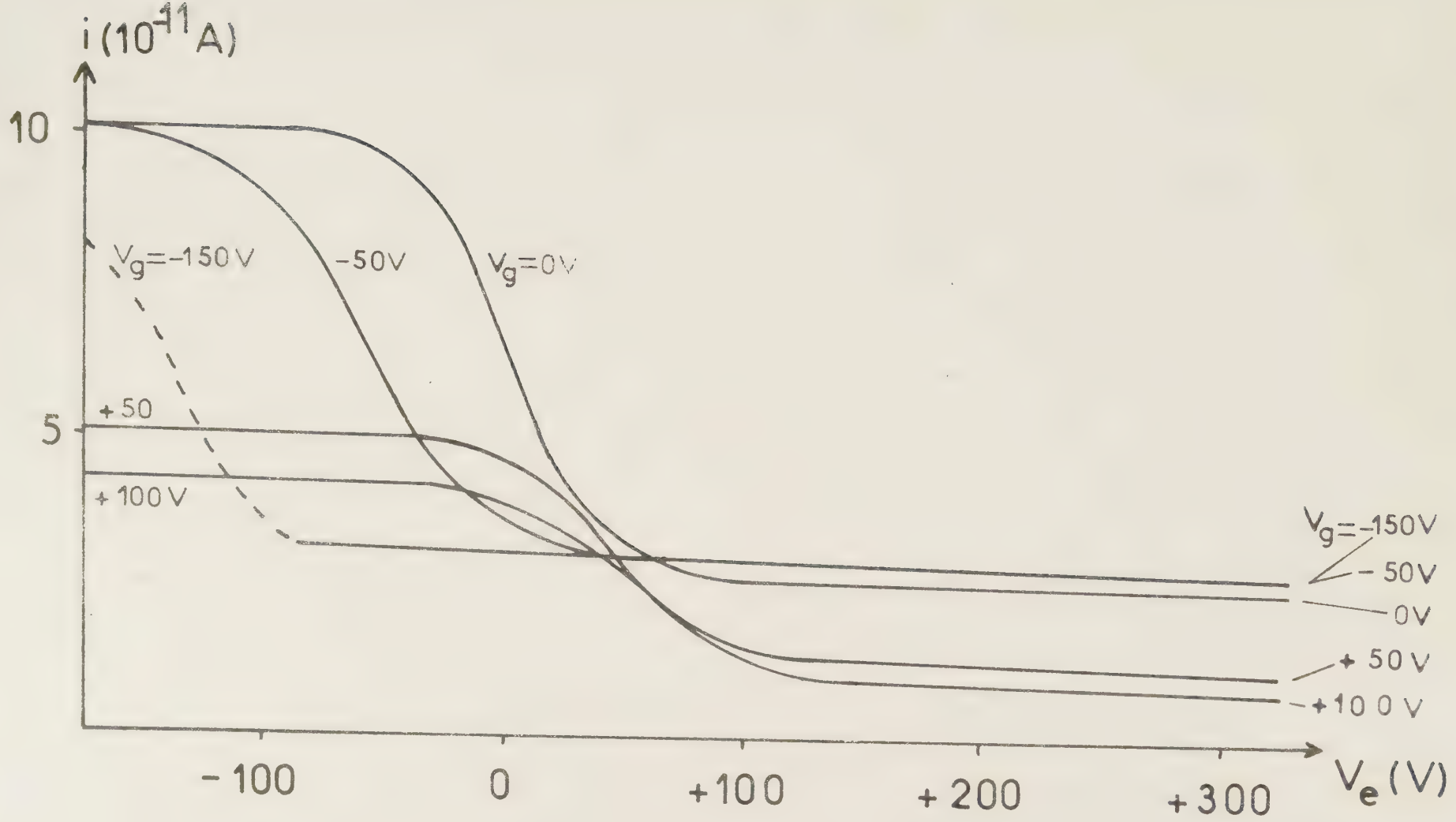


Fig 23 – Intensité du courant électronique collecté en fonction du potentiel d'écran V_e à potentiel de grille V_g constant.

Ces courbes corroborent bien les conclusions du paragraphe précédent. Pour V_g = -200V et V_E = +100V, la grille joue le rôle de barrière aussi bien vis-à-vis des électrons "secondaires" issus de l'écran que de ceux provenant du collecteur.

IV-4-c-3 Conclusion.

Toutes les courbes précédentes ont été tracées en se plaçant sur le plan (310), plan très émissif, pour des courants de l'ordre de 10^{-11} A. Les courbes restent identiques pour des courants plus importants (10^{-10} A). Il a été aussi vérifié que les potentiels de l'écran et de la grille étaient corrects pour un plan beaucoup moins émissif (plan 211) avec des courants faibles de l'ordre de 10^{-12} A.

Dans toute la suite de ce travail, la haute tension (-H.T.) est appliquée à la pointe. L'écran et le cylindre entourant la pointe sont portés au potentiel V_E = +100V par rapport à la terre. Le potentiel de la grille V_g est de -200V par rapport à la terre.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans un premier temps, le travail d'extraction électronique a été mesuré pour différents plans cristallographiques du molybdène décontaminé sous ultra-vide [plan (100), (111), (211), (310), (321)]. Le travail d'extraction a ensuite été mesuré pour les mêmes plans cristallographiques saturés par les gaz résiduels.

V-1- TRAVAIL D'EXTRACTION DU MOLYBDENE DECONTAMINE.

V-1-a Conditions expérimentales.

La pointe est disposée de telle façon que le courant électronique issu d'une face cristallographique donnée passe par le trou-sonde de l'écran. Le positionnement est critique, notamment pour les plans sombres peu émissifs, car des électrons provenant d'autres plans voisins plus émissifs peuvent passer par le trou-sonde et fausser la mesure. Le positionnement est d'abord visuel, le centre du plan étudié étant amené en coïncidence avec le trou-sonde. Pour les plans sombres peu émissifs tels les plans (100), (211), entourés de régions plus émissives, un positionnement fin est assuré en se plaçant au minimum de courant électronique collecté. Au contraire, pour des plans clairs, très émissifs, tels les plans (310), (111), (321), le courant collecté doit être maximum. Il faut noter que le positionnement sur le plan (111) n'est possible que lorsque la pointe est saturée, car sur l'image d'une pointe décontaminée ce plan est très difficile à localiser. La figure 24 montre le trou-sonde placé sur différents plans étudiés.

Avant une série de mesures sur un plan, la pointe est chauffée à 2000K environ pendant une quinzaine de minutes pour obtenir un profil de la pointe stable.

En ce qui concerne la pointe décontaminée, il faut, après chaque mesure du courant électronique I et de la tension V, chauffer la pointe, car même à pression de 3.10^{-10} torr, la pointe ne reste parfaitement décontaminée qu'un temps assez court. Le courant électronique mesuré I à tension V constan-

te commence à varier (à diminuer en général) moins d'une minute après décontamination sous l'influence de l'adsorption des gaz. Avant chaque mesure de I et V, la pointe est donc décontaminée par chauffage à 2000 K pendant 15 secondes et la mesure est effectuée 30 secondes après l'arrêt du chauffage, une fois la pointe revenue pratiquement à la température ambiante. Chaque mesure est doublée.

Pour chaque plan étudié, outre le courant local issu du plan, le courant total émis par l'ensemble de la pointe doit être mesuré. En effet, la position de la pointe est changée chaque fois que l'image d'un plan donné est amenée en coïncidence avec le trou-sonde ce qui modifie légèrement le facteur de proportionnalité β entre la différence de potentiel V et le champ électrique, malgré la présence du cylindre métallique entourant la pointe. Deux pointes ont été utilisées. Leur rayon à l'extrémité émissive a été estimé à 2500 et 3000 Å par la méthode de Dreschler et Henkel [19]. L'aire émissive de la pointe, calculée suivant la méthode de Van Oostrom [17], est de 2.10^7 Å^2 pour la première pointe, et de 3.10^6 Å^2 pour la seconde. L'aire émissive vue par le trou sonde varie de 4.10^3 à 2.10^5 Å^2 suivant les plans. Les courants mesurés vont de 10^{-13} à 10^{-9} A pour les courants issus d'un plan, de 10^{-12} à 5.10^{-7} A pour le courant total. Les tensions sont comprises entre 2 et 5 kV. Il faut veiller à ne pas dépasser 5.10^{-7} A en courant total car un courant électronique plus important provoque une remontée de pression par désorption sous impact électronique des gaz adsorbés sur l'écran.

IV-1-b Calculs

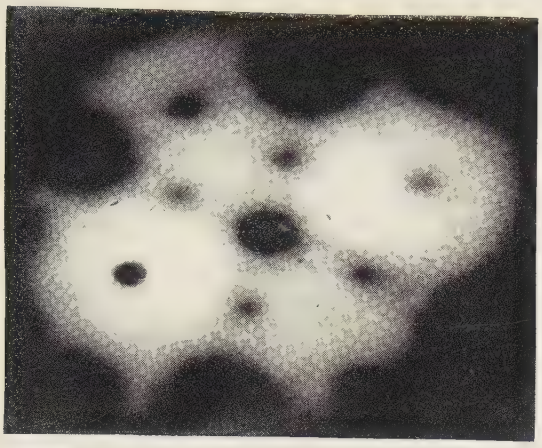
Une dizaine de couples de valeurs de l'intensité I et du potentiel V a été mesurée pour obtenir la droite de F.N. relative soit à un plan donné, soit à l'ensemble des plans de la pointe. La pente m et l'ordonnée à l'origine lg A sont calculées par la méthode des moindres carrés à l'aide d'une calculatrice électronique. Le calcul du travail d'extraction électronique local se fait par l'application de l'équation (31).

$$\Phi_{hkl} / \bar{\Phi} = (m_{hkl}/\bar{m})^{2/3} \qquad (31)$$

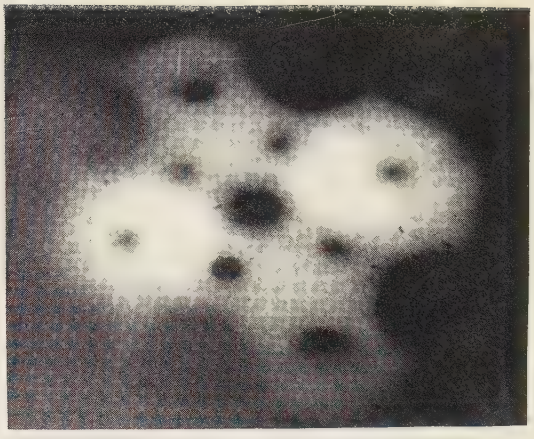
Le travail d'extraction moyen $\bar{\Phi}$ du molybdène a été pris égal à 4,20eV [48, 49], valeur généralement admise.

IV-1-c Plans (211).

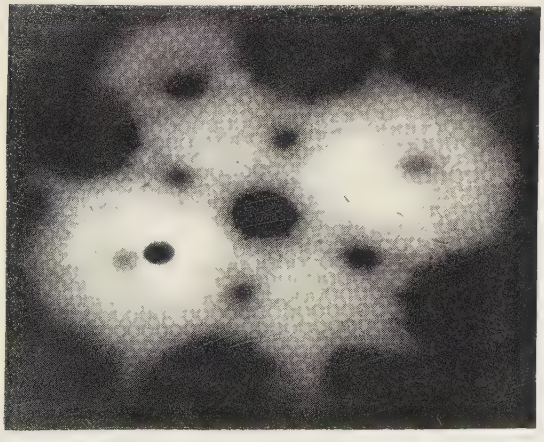
Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble de l'appareillage, deux plans symétriques $(\bar{1}21)$ et $(\bar{1}12)$ ont été étudiés. Les deux plans



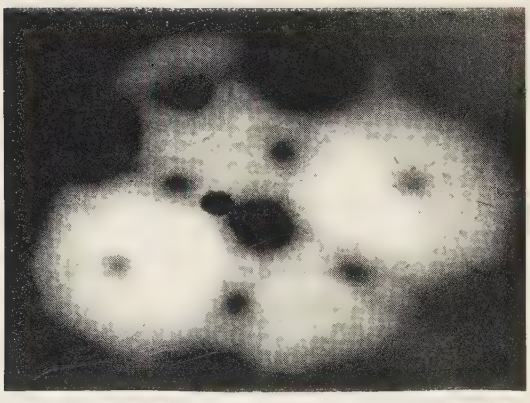
Plan (100)



Plan (211)



Plan (310)



Plan (321)

Figure 24 - Position de la pointe pour l'étude de différents plans.

ont, bien sûr, le même travail d'extraction. Le tableau 1 donne les résultats expérimentaux. Pour chaque plan, quatre droites de F.N. ont été tracées. Deux d'entre-elles de pente m_{hkl} sont relatives au courant local émis par le plan, les deux autres droites de pente $\bar{m}$ sont relatives au courant total émis par l'ensemble des plans de la pointe. La valeur de Φ_{hkl} indiquée dans le tableau est la moyenne des quatres valeurs possibles de Φ_{hkl} calculées à partir des quatre pentes. Pour le plan $(\bar{1}21)$, le travail d'extraction électronique est de $\Phi_{\bar{1}21} = 4,56 \pm 0,03$ eV et pour le plan $(\bar{1}\bar{1}2)$ $\Phi_{\bar{1}\bar{1}2} = 4,60 \pm 0,02$ eV.

Les deux valeurs sont identiques aux erreurs expérimentales près (1%) qui sont dûes essentiellement au calcul de la pente de la droite de F.N.

TABLEAU I : Travail d'extraction électronique des plans (211) du molybdène décontaminé.

PLANS	m_{hkl} (10^4 V)	$\bar{m}$ (10^4 V)	Φ_{hkl} (eV)	$-\lg A_{hkl}$	$-\lg \bar{A}$
$(\bar{1}21)$	- 4,10	- 3,65	4,56 ± 0,03	- 7,80	- 5,23
	- 4,17	- 3,64		- 7,60	- 5,25
$(\bar{1}\bar{1}2)$	- 4,19	- 3,67	4,60 ± 0,02	- 7,62	- 5,20
	- 4,23	- 3,66		- 7,59	- 5,25

IV-1-d Travail d'extraction de différents plans.

Le tableau 2 donne la valeur du travail d'extraction électronique de différents plans cristallographiques du molybdène, décontaminé par chauffage à 2000 K sous une pression inférieure à 5×10^{-10} torr. Il convient de rappeler que les pointes de molybdène ont préalablement subi un traitement destiné à éliminer d'éventuelles traces d'impuretés (carbone ou soufre). Par rapport au tungstène, le molybdène a été peu étudié. Les principales valeurs de Φ suivant les plans, trouvées dans la bibliographie (50 à 55) ont été rassemblées dans ce tableau. Les valeurs théoriques de Φ

PLANS	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
(211)	4,58		4,55		4,55	4,51		4,71
(100)	4,45	4,40	4,40	4,35	4,43	4,38	4,40	4,44
(111)	4,19	4,15	4,10	4,18	4,10	4,00		4,27
(321)	4,14							
(310)	4,13							

TABLEAU 2 - Travail d'extraction électronique Φ_{hkl} (en eV) du molybdène décontaminé.

(a) - Nos résultats
(b) - U.V. AZIZOV et coll[52] - Emission thermo-électronique
(c) - O.D. PROTOPOV et coll[53] idem
(d) - E.M. SAVITSKII et coll[54] idem
(e) - U.V. AZIZOV et coll[55] idem
(f) - L.W. SWANSON, L.C. CROUSER[56] - F.E.M.
(g) - A.E. BELL et coll[57] - F.E.M.
(h) - D. STEINER et E.P. GYFTOPOULOS[15] - Valeurs théoriques.

calculées par Steiner et Gyftopoulos [15] sont également mentionnées. Ainsi que le montrent celles-ci, le plan (211), de densité atomique élevée ($14,3 \times 10^{14}$ atomes/cm^2), a un travail d'extraction électronique supérieur de 0,4eV à celui du plan (111), de densité atomique 2,5 fois plus faible ($5,86.10^{14}$ atomes/cm^2). De telles variations de géométrie superficielle et de travail d'extraction électronique ne sont certainement pas sans influence sur les processus d'adsorption des gaz. C'est ce qu'il est vérifié dans le paragraphe suivant.

V-2- VARIATION DU TRAVAIL D'EXTRACTION AVEC L'ADSORPTION DE GAZ.

V-2-a Variation du travail d'extraction à saturation complète.

Les droites de F.N. ont été tracées pour différents plans cristallographiques 30 secondes après décontamination (détermination de Φ_o), puis après exposition pendant 15 heures sous une pression de gaz résiduels de 4.10^{-10} torr (détermination de Φ_{ads}). La variation du travail d'extraction entraînée par l'adsorption s'écrit:

$$\Delta\Phi = \Phi_{ads} - \Phi_o \qquad (33)$$

L'atmosphère résiduelle, analysée au moyen du quadripole, est composée, lors de cette expérience, de 90% d'hydrogène, les autres constituants étant le monoxyde et le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le méthane.

Le tableau 3 résume les valeurs obtenues des variations du travail d'extraction électronique au niveau du plan après l'adsorption. Le plan (110) a fait l'objet de deux mesures. Les plans (010) et (001), les plans (111) et ($\bar{1}$11) sont des plans symétriques qui doivent avoir des comportements identiques, ce qui est vérifié à 0,01 eV près. La reproductibilité est donc correcte. $\Delta\Phi$ varie de + 0,06 eV sur le plan (321) à un maximum de 0,59 eV sur le plan (111) tandis que la variation moyenne de Φ est de + 0,30eV. Ces valeurs montrent bien que les processus d'adsorption sont différents d'un plan à l'autre.

La phase gazeuse étant en majeure partie composée d'hydrogène, les données bibliographiques concernant l'adsorption de l'hydrogène sur le tungstène (le molybdène ayant été très peu étudié) sont indiquées dans la partie droite du tableau 3. La comparaison de nos résultats avec ces données, assez peu concordantes, montre cependant que la phase adsorbée lors de nos expériences n'est vraisemblablement pas uniquement de l'hydrogène et que les

PLANS	$\Delta\Phi$ (a) (eV)	H_2 sur W		
		$\Delta\Phi$ (b)	$\Delta\Phi$ (c)	$\Delta\Phi$ (d)
(110)	+ 0,35	+0,60	-0,14	0,00
(110)	+ 0,37			
(211)	+ 0,18	+0,84		+0,65
(010)	+ 0,13	+1,09	+0,54	+0,88
(001)	+ 0,14			
(111)	+ 0,58	+0,24	+0,30	+0,15
$(\bar{1}11)$	+ 0,59			
(310)	+ 0,18			
(321)	+ 0,06			

TABLEAU 3 - Variations du travail d'extraction du molybdène après adsorption.

(a) - Nos résultats: gaz résiduels sur Mo

(b) - R.A. COLLINS, B.H. BLOTT [56] - F.E.M.

(c) - B.J. HOPKINS, R.R. PENDER [57] - C.P.D.

(d) - R.A.ARMSTRONG [58] - L.E.E.D.

autres gaz (oxyde de carbone essentiellement), bien qu'en concentration faible par rapport à l'hydrogène, interviennent de façon non négligeable.

IV-2-b Variation du travail d'extraction du plan (111) pendant la saturation par le gaz résiduel à 300°K.

L'équation (34) permet de suivre l'évolution du travail d'extraction pendant l'adsorption des gaz. La figure 25 montre la variation en fonction du temps de contact de Φ pendant l'adsorption des gaz résiduels sous une pression de 4.10^{-10} torr. Le plan étudié est le plan (111). L'augmentation de Φ en fonction du temps de contact est d'abord quasi-linéaire pendant environ deux heures ($\Delta\Phi$ = + 0,6 eV) ce qui correspond à une exposition voisine de 3.10^{-6} torr.sec. Une telle exposition, compte tenu des coefficients initiaux de capture habituels des gaz sur le molybdène (0,5) est suffisante pour l'établissement d'une couche unimoléculaire de gaz chimisorbé.

Cette expérience montre qu'il est possible de suivre les variations de Φ au cours de l'adsorption. Les variations sont théoriquement proportionnelles au recouvrement (équation 10). Ceci est vérifié du moins pour l'étape initiale de l'adsorption du gaz résiduel sur le plan (111) (partie linéaire de la courbe).

Les variations ultérieures de Φ peuvent être expliquées par l'intervention de différents phénomènes:

- adsorption supplémentaire sur des sites moins réactifs.
- déplacement d'un gaz adsorbé par un autre plus fortement lié (par exemple, déplacement de l'hydrogène par le monoxyde de carbone [59]).
- réarrangement de la phase adsorbée.

Au delà d'une exposition correspondant à 4 heures d'adsorption, $\Delta\Phi$ décroît lentement et la valeur obtenue à l'équilibre est égale à + 0,58 eV (tableau 3).

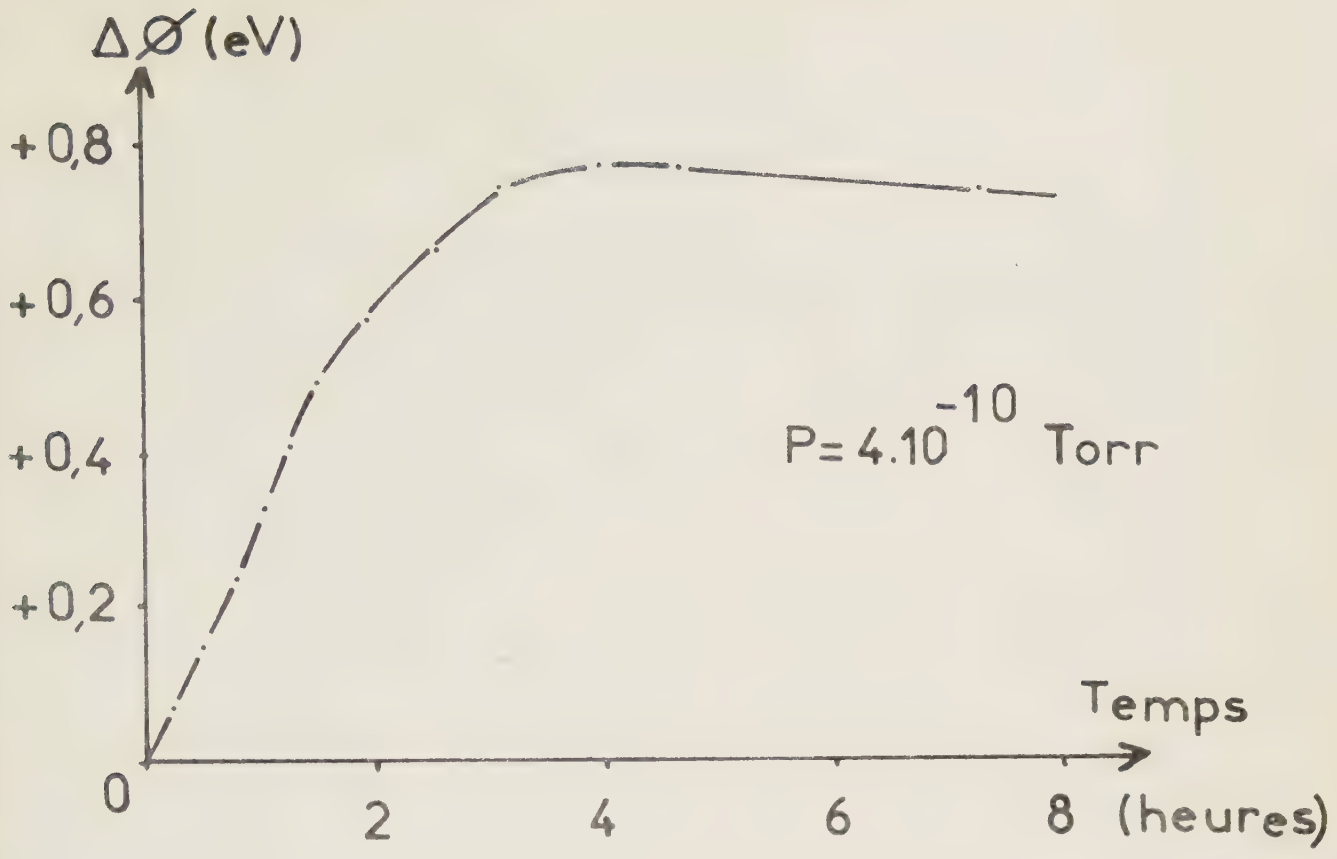


Fig 25 – Variations de ∅ dues à l'adsorption du gaz résiduel sur le plan (111)

RESUME ET CONCLUSION

La compréhension des mécanismes des réactions catalysées par les métaux repose notamment sur une bonne connaissance des interactions qui ont lieu entre les gaz et les surfaces métalliques parfaitement décontaminées sous ultra-vide. La microscopie électronique d'émission est une technique qui peut être fructueusement utilisée, pour ce type d'étude. En effet, le travail d'extraction électronique des métaux dépend de façon très sensible de la présence de gaz adsorbé.

L'échantillon métallique utilisé a la particularité intéressante d'être constitué par un monocristal qui présente à sa surface des plans cristallographiques différents. Ce sont ces plans qui peuvent être distingués sur l'image d'émission électronique.

Le travail qui vient d'être exposé avait pour objet l'étude et la réalisation d'un microscope à émission de champ permettant de suivre l'adsorption des gaz non seulement sur l'ensemble du cristal (effet moyen) mais surtout sur chaque plan particulier. Le microscope à trou-sonde qui a été réalisé permet effectivement de mesurer le courant électronique issu d'un plan particulier apparaissant sur l'image. Pour cela, le faisceau électronique du plan qui a été choisi est amené en coïncidence avec un trou percé au centre d'un écran luminescent par déplacement mécanique de la pointe. Les électrons passent ensuite à travers une grille avant d'être collectés dans une cage de Faraday. Le champ électrique s'exerce entre la pointe (portée à la haute tension) et un ensemble anodique constitué par l'écran et un cylindre métallique solidaire de la pointe. La disposition des diverses électrodes et leur potentiel de polarisation qui a été déterminé expérimentalement permettent :

- de maintenir un champ électrique presque constant lorsque la position du cristal est modifiée.
- d'éliminer les électrons secondaires ou diffusés qui ne doivent pas influer sur la mesure.
- de mesurer un courant électronique stable dans une gamme très étendue (10^{-6} à 10^{-14} A).

Les pointes de molybdène sont préparées par polissage électrolytique et ont un rayon de courbure voisin de 2000 Å après chauffage à 2000 K sous vide. La température de ces pointes au cours du chauffage est déterminée à partir de la variation de résistance de la partie centrale de la boucle-support en

fil de molybdène. Afin d'éliminer d'éventuelles traces de soufre et surtout de carbone en surface, les pointes sont soumises à un traitement thermique sous pression réduite d'oxygène.

Le fonctionnement d'un microscope à émission de champ requiert une pression très réduite. L'appareillage d'ultra-vide, réalisé en acier inoxydable, permet d'atteindre une pression aussi basse que 2.10^{-10} torr après étuvage, grâce à l'utilisation d'un groupe de pompage qui comprend principalement une pompe ionique et un sublimateur de titane. Un filtre de masse quadripolaire permet de contrôler la composition de la phase gazeuse dont l'hydrogène est le principal constituant (90%).

Le travail d'extraction Φ de différents plans du molybdène décontaminé par chauffage sous ultra-vide a été calculé en utilisant l'équation de Fowler-Nordheim et en prenant 4,20 eV comme valeur moyenne du travail d'extraction du molybdène. Les valeurs suivantes ont été obtenues: plan (211): 4,58 eV, plan (100): 4,45 eV, plan (111): 4,19 eV, plan (321): 4,14 eV, plan (310): 4,13 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec, d'une part, les données bibliographiques (relativement peu nombreuses) et d'autre part, les valeurs théoriques de Steiner et Gyftopoulos [15]. La précision expérimentale est de 0,05 eV et il a été vérifié que les plans identiques (de mêmes indices cristallographiques) qui apparaissent sur l'image d'émission ont bien la même valeur du travail d'extraction.

L'adsorption des gaz résiduels (15 heures sous 4.10^{-10} torr) se traduit par une augmentation du travail d'extraction du molybdène. Cette augmentation varie selon les plans de + 0,06 eV pour le plan (321) à + 0,58 eV pour le plan (111). Pour deux plans de mêmes indices cristallographiques, il a été vérifié que la variation de Φ est bien identique. Comme la phase gazeuse contient d'autres gaz en plus de l'hydrogène, l'interprétation de ces résultats est difficile. Cependant, ces observations expérimentales ont l'intérêt de mettre en évidence le fonctionnement correct du microscope et le caractère spécifique de l'adsorption des gaz en fonction du plan cristallographique, phénomène dont l'étude sera poursuivie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. LANGMUIR - Trans. Faraday Soc., 1921, 17, 617.

(2) M. PRETTRE - "Catalyse et Catalyseurs" Collection "Que sais-je", P.U.F. Paris, 1961.

(3) R.V. CULVER, F.C. TOMPKINS - Adv. in Catalysis, 1959, 11, 67.

(4) J.R. MARTIN - Thèse, Lyon, 1969.

(5) R. GOMER - "Field Emission and Field Ionisation" Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961.

(6) F.W. MÜLLER - J. Appl. Phys., 1955, 26, 732.

(7) R.S. HANSEN, N.C. GARDNER - J. Phys. Chem., 1970, 74, 3646.

(8) R.H. GOOD, E.W. MÜLLER - "Handbuch der Physik", 1956, 21, 176, Springer, Berlin.

(9) M. ABON - Thèse, Lyon, 1969.

(10) M. ABON - Bull. Soc. Chim., 1970, 7, 2519.

(11) M. ABON, B. TARDY, S.J. TEICHNER - "Adsorption and Desorption phenomena", Acad. Press London, N.Y., 1972, p.245.

(12) C. HERRING, M.H. NICHOLS - Rev. Mod. Phys., 1949, 21, 185.

(13) R.D. YOUNG, E.W. MÜLLER - J. Appl. Phys., 1962, 33, 91.

(14) R. SMOLUCHOWSKI - Phys. Rev., 1941, 60, 661.

(15) D. STEINER, E.P. GYFTOPOULOS - "Proceedings of the Twenty-Seventh Annual Conference on Physical Electronics" Massachussetts Institute of Technology Cambrige, Mass. 1967 non publié. Un très court résumé peut être trouvé dans Bull. Am. Phys. Soc., 1967, 12, 982. Ehrlich [16] donne quelques valeurs numériques.

(16) G. EHRLICH, Atomistics of Metal Surfaces, Rapport n° 67-C-432, 1967, General Electric Laboratory, Schnectady, New York.

(17) A.G.J. Van OOSTROM, Philips Research Reports Supplements n°1 1966.

(18) R.H. FOWLER, L.W. NORDHEIM - Proc. Roy. Soc. (Londres), 1928, A 119, 173.

(19) M. DRECHSLER, E. HENKEL, Z. Angew. Phys., 1964, 6, 341.

(20) F.M. CHARBONNIER, N.W. DOLAN, W.P. DYKE, E.E. MARTIN, H.W. PITMAN, J.K. TROLAN Wadd Technical Report 59-20.

(21) R.D. YOUNG, H.E. CLARK - Aerospace Research Laboratories ARL 67-0198, AD 663427 (1967).

(22) A.A. HOLSCHER - Thèse, Leiden (Pays-Bas), 1965.

(23) R. KLEIN, J. Chem. Phys., 1953, 21, 1177.

(24) D. MENZEL, R. GOMER, J. Chem. Phys., 1963, 39, 2813.

[26] A.J.J. Van OOSTROM, J. Appl. Phys., 1962, 33, 2917.
[27] T.A. DELCHAR, G. EHRLICH, J. Chem. Phys., 1965, 42, 2686.
[28] A. PIQUET, Thèse, LYON (1973).
[29] M.C. WILL, S.M.A. LECKENBY, S.A. PETHICA, J. Chem. Phys., 1966, 44, 2170.
[30] M.A. WILKINSON - J. Appl. Phys., 1963, 34, 1203.
[31] R.E. DYKE, J.K. TROLAN, E.J. GRUNDHAUSER, J. Appl. Phys., 1954, 25, 100.
[32] J.A. BECKER, "Actes du 2ème Congrès International de Catalyse" Editions Technip, Paris 1961, Vol.2 p.1177.
[33] T. OGURI, J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, 83.
[34] E.W. MÜLLER, Z. Physik, 1948, 120, 261.
[35] W. DRECHSLER, E.W. MÜLLER, Z. Physik, 1953, 134, 208.
[36] R.E. BELL, C.M. SWANSON, L.C. CROUSER, Surface Sci., 1968, 10, 254.
[37] R.D. YOUNG, E.W. MÜLLER, J. Appl. Phys., 1962, 33, 91.
[38] L.D. SCHMIDT, R. GOMER, J. Chem. Phys., 1966, 45, 1605.
[39] J.M. BERMOND, F. DEL, Revue de Phys. Appl., 1970, 5, 649.
[40] M.A. BAKER, C. CARLSSON, J. VACUUM, Le Vide, 1967, 127, 25.
[41] M.J. FULKER, C. MOLLARD, C. CARLSSON, Le Vide, 1968, 137, 319.
[42] J.C. VAN EEMEN BINK, A. PIQUET, R. LEAN, W. DRECHSLER, Revue Phys. Appl., 1970, 5, 645.
[43] W. DRECHSLER, A. PIQUET, R. LEAN, VU THIEN BINH, Surface Sci., 1969, 14, 457.
[44] R.R. BIRGE, J. SCHLAG, J. LOGANTE, J.R. Acad. Sci., 1972, 274, 502.
[45] "LANDOLT-BÖRNSTEIN", R. Abt., IV. Band, 5. Teil, I. 1958, Spinger-Verlag.
[46] R.S. ROCHES, J.J. BRIGGS, C.M. LOEB, J. "Molybdène", The Hudson Press, New-York, (1946).
[47] R.C. TYE, J. Less Common Metals, 1961, 3, 13.
[48] W. DRECHSLER, E. MÜLLER, W. DRECHSLER Surface Sci., 1971, 28, 14.
[49] J.J. BRADY, Phys. Rev., 1932, 41, 613.
[50] C.M. SWANSON, C.M. STRANGE, J. Chem. Phys., 1968, 48, 2421.
[51] [illegible], [illegible], G.M. SLUMANOV, S.N. SHTINBERG, G.N. SHUPPE, Fiz. Tverdogo Tela, 1966, 7, 2788 (en russe), Soviet Physics-Solid State, [illegible]
[52] S.S. [illegible], E.I. MYAKENKA, S.N. SHTINBERG, G.N. SHUPPE, Fiz. Tverdogo Tela, 1966, 8, 1181 (en russe) Soviet Physics-Solid State, 1966, 8, 909.
[53] E.M. SHUTSKII, I.D. RUDY, L.N. LITVAK, G.S. BURKHANOV, V.N. ROKAREVA, Ukrain. Fiz. Zhurnal, 1966, 11, 1312., Soviet Physics-Technical [illegible]
[54] [illegible], [illegible], Ser. Fiz. Mat. Nauk., 1972, 15, 81.

(54) L.W. SWANSON, L.C. CROUSER, 14th Field Emission Symp., Washington (1967).

(55) A.E. BELL, C.J. BENNETTE, R.W. STRAYER, L.W. SWANSON, Nasa-Lewis Contract Nr Nas 3-11820 (1970).

(56) R.A. COLLINS, B.H. BLOTT, J. Appl. Phys., 1969, 40, 5390.

(57) B.J. HOPKINS, K.R. PENDER, Surface Sci., 1966, 5, 316.

(58) R.A. ARMSTRONG, Can. J. Phys., 1966, 44, 1753.

(59) B. TARDY, S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys., 1973, 70, 627.

Vu.
Les membres du jury :

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Le Directeur de L'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 19 avril 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN